UEBER DAS

ULTRAMARIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

H. RITTER

AUS LÜNEBURG.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

GOETTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1860.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0091

Das Ultramarin ist seit längerer Zeit, namentlich, seitdem C. G. Gmelin die künstliche Darstellung desselben gelehrt hatte, der Gegenstand vielfältiger Untersuchungen gewesen, die in der Regel auch den Zweck verfolgten, Aufschlüsse über die Art seiner Zusammensetzung aus den einzelnen Bestandtheilen zu erhalten, oder, wie man diess häufig etwas unklar ausdrückte, die Ursache seiner blauen Färbung aufzufinden. Diese Untersuchungen haben aber bisher zu so abweichenden, zum Theil geradezu widersprechenden, Resultaten geführt, dass es mir nicht unnütz erschien, auch meinerseits eine Lösung dieser Aufgabe zu versuchen, um so mehr, als ich bereits vor mehreren Jahren, wo ich im Laboratorium des Herrn Obermedicinalraths Wöhler längere Zeit mich mit Versuchen über Ultramarin — damals allerdings vorzugsweise in technischer Beziehung — beschäftigte, verschiedene, bisher anscheinend nicht bekannte, Umstände beobachtet hatte, die mich hoffen liessen, zu einer endgültigen Erledigung dieser Frage zu gelangen. Ich glaubte diess namentlich dadurch zu erreichen, dass ich ein nicht bloss analytisches, sondern gleichzeitig auch synthetisches Verfahren anwandte, indem ich das Ultramarin in den einzelnen, bestimmt getrennten Abschnitten seiner Bereitung der Analyse unterwarf. Das Ergebniss dieser Untersuchungen, die allerdings nicht zu einem so vollständigen Abschluss geführt haben, wie ich erwartet hatte, die aber doch einige weitere Aufschlüsse geben über die Bildung des Ultramarins, erlaube ich mir, hiermit der philosophischen Facultät in Göttingen vorzulegen.

Die zu dieser Abhandlung erforderlichen chemischen Arbeiten sind in dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover ausgeführt. Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit dem Herrn Dr. Kraut, Lehrer der Chemie an gedachter Anstalt, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die freundliche Zuvorkommenheit, mit der er mir jede Erleichterung und Unterstützung gewährt hat, die mir bei meiner Arbeit von Nutzen sein konnte.

Die unter dem Namen Ultramarin bekannte blaue Farbe, die jetzt zu so billigem Preise dargestellt wird, dass sie die allgemeinste technische Anwendung findet und auf ihrem Gebiete die andern blauen Farben fast verdrängt hat, war noch vor nicht gar langer Zeit ein Gegenstand von so grosser Seltenheit, dass sie mit etwa dem doppelten Preise des Goldes bezahlt wurde. Man bereitete sie ausschliesslich aus dem Lasursteine, und die Kostbarkeit dieses Materials, die verhältnissmässig geringe Ausbeute an gutem Ultramarin, die man daraus erhielt, so wie die Mühseligkeit und Weitläuftigkeit der Gewinnungsweise lassen den angeführten Preis als keinesweges übertrieben hoch erscheinen.

Nach Haudiquer de Blancourt, dessen Vorschrift zur Ultramarinbereitung Dumas *) mittheilt, war das zu seiner Zeit (um das Jahr 1700) befolgte Verfahren folgendes:

Der Lasurstein wird, nachdem er zuvor zu haselnussgrossen Stücken zerschlagen und mit heissem Wasser gewaschen ist, durch wiederholtes Glühen und Ablöschen in mit Essig angesäuertem Wasser mürbe gemacht und im Mörser zu Pulver zerstossen, das man durch ein feines Seidensieb gehen lässt. Dieses Pulver wird sodann unter Zusatz einer durch Drachenblut violett gefärbten Honiglösung auf einem Reibsteine eine bis zwei Stunden lang gerieben. Die so erhaltene Masse wird im Schatten getrocknet, mit einer sehr schwach alkalischen Lösung von Weinrebenasche gewaschen und wiederum getrock-

*) Traité de Chimie appliquée aux arts, par J. Dumas, II, 419.

net. Man schmilzt sodann auf sehr gelindem Feuer ein gleiches Gewicht eines Kitts *) aus Terpentin, Kolophonium, weissem Pech, gelbem Wachs und Leinöl, den man vorher bereitet und auf das sorgfältigste von allen Unreinigkeiten befreit hat, und trägt unter fortwährendem Umrühren das Lasursteinpulver vermittelst eines kleinen, sehr feinen Siebes ein. Die Masse wird dann in kaltes Wasser geworfen, noch einmal mit den Händen gehörig durchgeknetet, bis sie vollkommen gleichmässig ist und 14 Tage lang unter Wasser aufbewahrt. Man füllt sie darauf in ein Tuch, taucht sie so in laues Wasser und drückt gelinde aus. Das Wasser dieser ersten Waschung ist schmutzig und wird nicht benutzt. Bei der nächsten Waschung dagegen erhält man das schönste Ultramarin. Man setzt das Kneten unter lauwarmem Wasser fort, indem man letzteres von Viertelstunde zu Viertelstunde erneuert, wobei man ein allmälig immer heller gefärbtes Pulver erhält. Die Waschwasser werden, um die darin enthaltenen Kitttheilchen zu entfernen, durch ein Sieb gegossen und das Ultramarin durch Absetzen gewonnen.

Man soll auf diese Weise in fünf bis sechs Wäschen ein Viertel vom Gewicht des angewandten Lasursteins an Ultramarin erhalten, dann durch Fortsetzen des Verfahrens eine eben so grosse Menge helleren Ultramarins und endlich noch die sogenannte Ultramarinasche, ein sehr blass blaues Pulver. Nach Desormes und Clement soll jedoch von dem schönsten Ultramarin, wie sie sich dessen zu ihrer Untersuchung bedienten, nicht mehr als zwei bis drei Procent selbst aus gutem Lasurstein gewonnen werden.

Ueber die Zusammensetzung des Lasursteins, wie des dar-

---

*) Die Wirkung dieses Kittes ist jedenfalls, wie Gmelin angiebt, eine rein mechanische. Ein chemischer Einfluss, wie ihn Desormes und Clement annehmen, indem sie vermuthen, dass sich aus dem Oel des Kittes und dem Natron des Lasursteins eine Art Seife bilde, kann schon deshalb nicht wohl stattfinden, weil in dem Lasurstein gar kein Natron im löslichen Zustande vorhanden ist.

aus bereiteten Ultramarins, ist man lange im Dunkeln gewesen. Ursprünglich scheint man die blaue Färbung einem Kupfergehalte zugeschrieben zu haben, eine Meinung, die jedoch schon 1758 durch Marggraf *) widerlegt wurde, der die Farbe dem Eisengehalte zuschrieb und ausserdem Kalk, Schwefelsäure und Kieselerde darin fand. Klaproth **) wies ausserdem noch Thonerde darin nach. Auch er hielt das Eisen für das färbende Princip.

Die erste vollständige und genaue Untersuchung des natürlichen Ultramarins gaben 1806 Desormes und Clement***). Sie untersuchten mehrere Sorten davon und fanden die beste, von der, wie oben erwähnt, nur 2 bis 3 Procent aus dem Lasurstein gewonnen waren, in folgender Weise zusammengesetzt:

Kieselsäure	35,8%
Thonerde	34,8 „
Natron	23,2 „
Schwefel	3,1 „
Kohlensaurer Kalk	3,1 „
	100,0 „

Eisen fanden sie nur in den geringeren Sorten.

Als die wesentlichsten chemischen Eigenschaften des Ultramarins geben sie an: er ertrage Rothglühhitze ohne beträchtliche Aenderung seiner Farbe, in der Weissglühhitze dagegen schmelze er zu einem durchsichtigen, fast farblosen Glase; durch Schmelzen mit Borax werde er unter Entwicklung von Schwefel und etwas Kohlensäure leicht zu einem sehr durchsichtigen Glase aufgelöst; die galvanische Säule entfärbe ihn am positiven Pole, während am negativen keine Einwirkung

*) Histoire de l'Académie royale à Berlin, 1758. Marggraf's chimische Schriften, Berlin 1768.

**) Klaproth's Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper I, 189.

***) Annales de chimie LVII, 317.

stattfinde; Sauerstoff verändere in der Rothglühhitze seine Farbe zu einem schmutzigen Grün, wobei Gewichtszunahme von 1% stattfinde; Wasserstoff entziehe ihm unter denselben Umständen Schwefel und zerstöre seine Farbe, ohne dass sich jedoch dabei Wasser zu bilden scheine; Schmelzen mit Schwefel sei ohne Einwirkung; Barytwasser entfärbe es in der Hitze; flüssiger Schwefelwasserstoff, Kalkwasser, Ammoniak-, Natron- und Kali-Lösung verändern die Farbe nicht, wohl aber schmelzendes Kali und Natron, gegen die es sich wie ein gewöhnliches Thonerde-Silicat verhalte; Säuren und Chlorwasser entfärben es rasch; bei Erhitzen in Oel verliere es etwas an Gewicht (anhängenden Kitt?).

Fast alle diese Beobachtungen sind richtig; nur scheint die Angabe, dass Barytwasser die Farbe zerstöre und nachher Kieselsäure und Thonerde gelöst enthalte, auf einem Irrthume zu beruhen; ebenso ist der Ausspruch, dass die Rothglühhitze bei Luftzutritt keinen Einfluss auf die Farbe ausübe, wohl dahin abzuändern, dass ein sehr gelindes und nicht zu lange dauerndes Glühen derselben nicht beträchtlich schade; denn da der Sauerstoff beim Glühen die Farbe in Grün verwandeln soll, so möchte wohl die atmosphärische Luft eben so wirken, und es lässt sich sonach annehmen, dass auch in dieser Beziehung kein erheblicher Unterschied zwischen natürlichem und künstlichem Ultramarin stattfinde.

Der erste Gedanke an die Möglichkeit einer Darstellung von künstlichem Ultramarin scheint durch die zufällige Bildung lasursteinähnlicher Massen gegeben zu sein, die man bei andern chemischen Processen beobachtete. So berichtet Vauquelin 1814 *) über eine blaue Masse, die Tessaërt beim Einreissen von Sodaöfen zu St. Gobain gefunden hatte, und die der erstere nach einer, freilich nicht sehr genauen, chemischen Untersuchung für eine Art Lasurstein erklärte. Aehnliche Beobachtungen wurden später von Kuhlmann in Lille

*) Annales de chimie LXXXIX, 88.

und von Hermann *) in Schönebeck gemacht. Aus noch früherer Zeit sogar stammt eine Bemerkung Göthe's **), dass man in Sicilien eine Art blauen Glasflusses, der sich in den Kalköfen bilde, statt Lasursteins zu Verzierungen verwende; da aber nähere Angaben fehlen, so kann man nicht mit Bestimmtheit daraus ersehen, ob hier wirklich eine Ultramarinbildung vorliegt, die unter solchen Umständen immerhin etwas Auffallendes haben würde, oder ob die blaue Färbung durch irgend eine andere Ursache veranlasst ist.

Diese Thatsachen liessen mit Bestimmtheit erwarten, dass es möglich sein müsste, dieselben Erscheinungen nach Willkühr hervorzurufen, mit andern Worten, künstliches Ultramarin zu bereiten. In diesem Sinne setzte 1824 die Société d'encouragement einen Preis von 6000 Franken aus für die Darstellung künstlichen Ultramarins. Ein dazu geeignetes Verfahren wurde einige Jahre darauf, wie es scheint ziemlich gleichzeitig und völlig unabhängig von einander, von Guimet in Toulouse und von C. G. Gmelin in Tübingen entdeckt. Der Zeit nach hatte übrigens unzweifelhaft Guimet, welchem daher auch der obige Preis zuerkannt wurde, einen kleinen Vorsprung, da schon am 4. Februar 1828 Gay-Lussac der Pariser Academie eine Probe des von demselben dargestellten Ultramarins vorlegte, während Gmelin erst am 22. März sein Verfahren veröffentlicht zu haben scheint. Beide sind indessen ohne Zweifel schon einige Zeit vorher im Besitz ihrer Entdeckung gewesen, Guimet sogar, wie er angiebt ***), schon im Jahre 1826. Im Uebrigen ist die Frage der Priorität in diesem Falle noch weit unerheblicher als gewöhnlich; denn da Guimet sein Verfahren stets geheim gehalten hat, so ist die Entdeckung desselben weder für die Wissenschaft noch für die Technik von grosser Wichtigkeit gewesen. Der Einzige, dem sie beträcht-

*) Schweigger's Jahrbuch, 1828, I, 483.

**) Italienische Reise; Palermo 13. April 1787.

***) Brief Guimets an Gay-Lussac Ann. de Chim. et de Phys. XXXVII, 414.

lichen Vortheil gebracht hat, ist eben Herr Guimet selbst. Dagegen hat Gmelin durch die Veröffentlichung seiner Vorschrift zur Bereitung des Ultramarins sich hohes Verdienst erworben; denn obgleich dieselbe für fabrikmässige Anwendung wegen unnöthiger Kostspieligkeit und Weitläuftigkeit sich nicht empfiehlt und sie ausserdem wohl schwerlich jemals eine sehr schöne Farbe geliefert hat, so sind in ihr doch die richtigen Grundlagen enthalten, und es war nachher ein Leichtes, die nöthigen Verbesserungen daran anzubringen.

Nach Gmelin *) soll man Natronlauge mit Kieselsäurehydrat sättigen, feuchtes Thonerdehydrat, welches 90 % Wasser enthält, in dem Verhältnisse zusetzen, dass auf 35 Theile trockner Kieselsäure 30 Theile trockner Thonerde kommen, zur Trockne abdampfen, unter Zusatz von etwas Schwefel fein pulvern, dann ein gleiches Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen trocknen kohlensauren Natrons und Schwefelblumen hinzufügen und das Ganze, innig gemengt, in einen Tiegel fest einstampfen, denselben sehr rasch ins Glühen bringen, damit sich nicht der Schwefel verflüchtige, ehe sich Schwefelnatrium bilde, und ihn zwei Stunden lang in starker Rothgluth erhalten. Der grüngelbe Tiegelinhalt wird dann unter Luftzutritt geglüht, bis er blau ist und darauf mit Wasser ausgekocht und gewaschen.

Gmelin versuchte auch, statt des Kieselsäure- und Thonerdehydrates Thon anzuwenden; es scheint jedoch, dass er sich durch einige weniger gelungene Versuche hat abhalten lassen, diesen zweckmässigeren Weg weiter zu verfolgen.

Der Gmelinschen ähnlich sind die meisten Vorschriften, die seitdem veröffentlicht sind, nur dass in der Regel die von ihm verworfene Anwendung des Thons vorgezogen wurde.

So schlug Robiquet **) eine Mischung von 2 Porcellan-

*) Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgegeben von einer Gesellschaft in Würtemberg II, 191; im Auszuge: Poggendorff's Annalen XIV, 363 und Schweiggers Journal LIV, 360.

**) Annalen der Pharm. X, 91.

thon, 3 Schwefel, 3 trocknem kohlensaurem Natron vor; Tiremon *) 100 Thon, 7 Thonerdehydrat, 1075 krystallisirtes (oder 400 trocknes) kohlensaures Natron, 221 Schwefelblumen, 3 Schwefelarsen; Prückner **) 200 Schwefelnatrium, dargestellt durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kohle und Zusatz von Schwefel, 50 möglichst reinen Thon und und 1 Eisenvitriol.

Brunner †) gab eine sehr wesentliche Verbesserung an, indem er vorschrieb, das durch den Schmelzungsprocess erhaltene rohe Ultramarin mit Schwefel zu rösten. Dieses oder ein ähnliches Verfahren muss man übrigens, ohne dass es allgemein bekannt gemacht war, in den Fabriken schon früher befolgt haben, da man ohnedies schwerlich ein wirklich gutes Ultramarin hätte bereiten können. Im Uebrigen schloss Brunner sich in so fern der Gmelinschen Vorschrift an, als er nicht natürlich vorkommenden Thon anwandte, sondern Thonerde, oder vielmehr statt deren gebrannten Alaun, und Kiessand. Er setzte eine Mischung aus 70 Kiessand, 240 Alaun (wasserfrei berechnet), 48 Kohlenpulver, 144 Schwefelblumen, 240 kohlensaurem Natron in lutirtem Tiegel anderthalb Stunden lang einer mässigen Rothglühhitze aus, wusch die auf $^2/_5$ des ursprünglichen Raums zusammengesinterte, theils grünlich, theils röthlich gelbe Masse aus, mischte das erhaltene hell aschgraue Pulver mit dem gleichen Gewicht Schwefel und dem anderthalbfachen trockner Soda, glühte wie vorher und wiederholte das letztere Verfahren noch einmal ††). Er breitete dann auf einer gusseisernen

---

*) Comptes rendus XIV, 761.

**) Dingler's polyt. Journal XCIV, 388.

†) Poggendorff's Annalen LXVII, 541.

††) Brunner erklärt diese dreifache Glühung für unerlässlich; bei der ersten entstehe zwar schon eine chemische Verbindung; sie sei jedoch sehr wenig gefärbt; das bei der zweiten erhaltene Pulver gebe, mit Schwefel gebrannt, schon eine sehr reine, aber blasse blaue Farbe; erst bei der dritten trete eine dunkle Färbung auf. Ich werde weiter unten zeigen, dass der Grund dieser eigenthümlichen Erschei-

Platte eine Lage Schwefelblumen etwa eine Linie hoch aus, streute das aus der dritten Glühung erhaltene bläulich grüne Pulver etwa eben so hoch darüber aus, entzündete den Schwefel durch Erhitzen der Platte und liess ihn bei möglichst niederer Temperatur abbrennen, wobei er möglichst vermied, das Ultramarinpulver selbst ins Glühen kommen zu lassen. Wenn das Brennen mit Schwefel drei bis vier mal wiederholt ist, wobei jedesmal der Rückstand abgenommen und gepulvert wird, so hat das Ultramarin die vollkommenste Farbe erreicht; es hat dabei eine Gewichtszunahme von 5 bis 10% stattgefunden; letztere kann bis zu 20% (?) steigen, jedoch ohne fernere Verbesserung der Farbe, wenn man mit der Behandlung weiter fortfährt. Erhitzt man dann ohne Schwefelzusatz noch ferner, so findet eine geringe Gewichtsabnahme statt (wahrscheinlich durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel); das Pulver wird dichter und körniger; die Farbe wird blasser und erhält einen Stich ins Schwärzliche, oft auch ins Lilafarbene, manchem natürlichen Ultramarin nicht unähnlich. Beim Uebergiessen mit Säuren entwickelt sich dann kein Schwefelwasserstoff mehr, was die Abwesenheit eines unoxydirten Schwefelmetalles beweist (?).

Nach Gentele *) wird jetzt in den Ultramarinfabriken allgemein eine Mischung von Thon mit Glaubersalz und Kohle oder mit Soda, Schwefel und weniger Kohle, in einigen auch mit Glaubersalz, Kohle, Soda und Schwefel zur Darstellung des Ultramarins angewandt. Das durch Glühen dieser Gemenge erhaltene grüne Ultramarin wird dann durch Rösten mit Schwefel unter Luftzutritt in blaues umgewandelt.

Ueber die theoretische Zusammensetzung des Ultramarins und den Grund seiner blauen Färbung sind im Laufe der Zeit sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Guyton-

---

nung wahrscheinlich in der Gegenwart des Kalis aus dem Alaun zu suchen ist.

*) Dingler's polytechn. Journal CXLII, 351.

Morveau *) hatte beobachtet, dass ein eisenhaltiger Gyps beim Glühen mit Kohle eine blaue Farbe annahm, die auf Zusatz von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung verschwand, und nahm, gestützt hierauf, wie auf eine Beobachtung von Desormes, dass der Lasurstein sich ähnlich verhalte, an, es gebe ein blaues Schwefeleisen, welches in beiden Fällen die Färbung hervorbringe. Schon früher hatten, wie erwähnt, Marggraf und Klaproth ebenfalls dem Eisengehalte die blaue Farbe des Lasursteins zugeschrieben. Obgleich nun aus den Untersuchungen von Desormes und Clement und von Gmelin die Unrichtigkeit dieser Ansicht hervorging, da erstere ein natürliches Ultramarin völlig eisenfrei fanden, und letzterer aus eisenfreien Materialien künstliches Ultramarin darstellte, so wurde dieselbe später von Anderen doch wieder aufgenommen. So glaubte Varrentrapp **) aus seinen Analysen des Noseans Hauyns, Lasursteins und künstlichen Ultramarins schliessen zu können, dass mit dem Gehalte an Schwefel und Eisen die Dunkelheit der blauen Farbe wachse und hielt es daher für wahrscheinlich, dass dieselbe dem Schwefeleisen zuzuschreiben sei. Prückner hält ebenfalls das Eisen für wesentlich, indem er angiebt, aus sehr eisenfreiem Thon kein blaues Ultramarin erhalten zu haben, und deshalb einen Zusatz von Eisenvitriol empfiehlt. Elsner ***) endlich gelangte durch eine Reihe von Versuchen, die er unternahm, um die Ursache der grünen und blauen Färbung des Ultramarins zu ermitteln, zu der Ansicht, dass die letztere auf einer Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium beruhe. Er fand nämlich, dass völlig eisenfreie Gmelin'sche Ultramarinbasis mit ebenfalls eisenfreiem Schwefel und Soda geglüht, eine gelbweisse Masse gebe, während bei Anwendung eisenhaltiger Materialien oder bei Zusatz von Eisensalzen die Schmelze grün gefärbt sei. Es ist nicht gesagt, ob

---

*) Ann. de chimie XXXIV, 54.

**) Poggendorff's Annalen XLIX, 521.

***) Journal f. pract. Chemie XXIV, 385 u. XXVI, 106.

die verschiedenen „gelben, grünlichgelben, grünen und blaugrünen“ Massen, die so entstanden, ausgewaschen und auf ihr ferneres Verhalten geprüft wurden; wahrscheinlich ist es indessen, dass dies nicht geschah; denn sonst würde Elsner vermuthlich gefunden haben, dass auch aus den gelben Massen blaues Ultramarin zu erhalten gewesen wäre, vorausgesetzt nämlich, dass, wie man erwarten muss, das Glühen überhaupt in der richtigen Weise vorgenommen war. Dass aber ausser dem Schwefeleisen auch Natron erforderlich sei — was freilich unbestreitbar wahr ist — glaubte er dadurch zeigen zu können, dass er aus der Gmelinschen Ultramarinbasis alles freie Natron auswusch und sie dann für sich zwischen Kohlen glühte, wobei sie begreiflicher Weise keine Färbung annahm. Ueberhaupt sind Elsner's Schlussfolgerungen mitunter so eigenthümlich, dass es schwer hält, sich ein deutliches Bild von seinem Gedankengang zu machen. So sagt er z. B. Seite 389: „es war augenscheinlich zu viel Eisen genommen worden (als Zusatz zur Ultramarinschmelze): denn die mit Salzsäure behandelte Masse wurde unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entfärbt und die Lösung zeigte deutlich mit Schwefelammonium einen Eisengehalt.“ Weiterhin behauptet er, dass auch Kalk eine Art Ultramarin gebe; „denn eine Mischung aus Soda, Flusssand, gebranntem Kalk und Schwefelblumen sei nach dem Glühen blau geworden, ja, ein ganz roher Glühversuch mit Soda, Flusssand, Thonerde und Schwefel habe ein ziemlich gutes künstliches Ultramarin gegeben.“

Man sieht, dass die — heutzutage übrigens wohl von Niemandem mehr getheilte — Ansicht, dass das Schwefeleisen zur blauen Färbung des Ultramarins erforderlich sei, auf ziemlich schwachen Gründen beruht, die gegen die entgegenstehenden Beobachtungen Gmelin's, welche Brunner später bestätigte, kaum ins Gewicht fallen möchten. Da ich nun überdies, wie man weiter unten sehen wird, aus eisenhaltigem Thon ein eisenfreies oder wenigstens fast eisenfreies Ultramarin (der Eisengehalt betrug 0,035 bis 0,06 Procent) er-

halten habe, das überdies, wie es zuerst aus der Schmelze hervorging, ganz ungefärbt war, so schien es kaum nöthig, diesen Gegenstand noch weiter zu verfolgen. Ich habe indessen zum Ueberfluss die Versuche von Gmelin und Brunner wiederholt und durch Glühen von völlig eisenfreier Kieselsäure und Thonerde mit Glaubersalz und Kienruss und entsprechende weitere Behandlung ein blaugefärbtes Ultramarin erhalten. Es leidet daher wohl keinen Zweifel, dass der Eisengehalt des Ultramarins, ähnlich wie Kalk, Magnesia u. s. w., die man häufig darin findet, eine bloss zufällige Beimengung ist, die namentlich zu der Färbung in gar keiner Beziehung steht.

Wie bereits bemerkt, hatten schon Desormes und Clement, und später Gmelin dies richtig erkannt. Erstere begnügen sich indessen, die durch die Analyse gefundene Elementarzusammensetzung des Ultramarins mitzutheilen und sprechen keine Ansicht darüber aus, wie diese Elemente sich zu näheren Bestandtheilen zusammenordnen lassen. Gmelin, der die Ursache der Farbe im Schwefel erblickte, glaubte bemerkt zu haben, dass man bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure stets Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure erhalte und schloss daraus, dass entweder ein Schwefelmetall neben einem schwefelsauren Salze darin enthalten sei, oder unterschweflige Säure, welche unter gleichzeitiger Wasserzersetzung in Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zerfalle. Diese letztere Annahme, der Gmelin den Vorzug gegeben zu haben scheint, ist offenbar nicht statthaft, da bekanntlich die aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze durch Säuren ausgeschiedene unterschweflige Säure stets nur in gleiche Aequivalente schweflige Säure und Schwefel sich spaltet.

Schweigger-Seidel *) deutet die obige Thatsache anders. In einer Anmerkung zu dem von ihm gegebenen Auszuge der Gmelinschen Abhandlung spricht er die Ueberzeugung aus, das wahre färbende Princip des Ultramarins sei die Vo-

*) Schweigger's Journal LIV, 380.

gelsche blaue Schwefelsäure (die bekannte Lösung von Schwefel und wasserfreier Schwefelsäure) und knüpft daran sogar die Bemerkung, dass somit die erste genauere Einsicht in die Natur des Ultramarins unzweifelhaft auf deutschem Boden gereift sei, lange vor Guimet's Entdeckung. Aber abgesehen davon, dass er nicht nachweist, wie aus der blauen Schwefelsäure möglicherweise sich Schwefelwasserstoff entwickeln könne, wird dieser patriotischen Erklärungsweise schon dadurch der Boden entzogen, dass die Angabe, auf der sie beruht, nicht richtig ist. Bei der Analyse des künstlichen Ultramarins findet man Schwefelsäure nur dann, wenn dasselbe vorher nicht genügend ausgewaschen war. *)

Elsner macht dagegen a. a. O. bereits auf den wichtigen, vorher stets übersehenen, Umstand aufmerksam, dass bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren ausser der Schwefelwasserstoffentwicklung auch eine Ausscheidung von Schwefel stattfindet, und zwar fand er das Verhältniss des als Schwefelwasserstoff entwickelten zu dem im Rückstande verbliebenen

*) Gmelin hat wahrscheinlich nur natürliches Ultramarin in dieser Beziehung untersucht; denn da in dem nach seiner Vorschrift bereiteten Ultramarin kein Kalk vorhanden sein kann und mithin nur leichtlösliche schwefelsaure Salze sich bilden können, so ist kaum anzunehmen, dass er dabei diese irrige Beobachtung gemacht haben würde. Ob in dem natürlichen Ultramarin, vielleicht durch Beimischung von Ganggestein, Schwefelsäure vorhanden sein kann, die sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt, ist mir nicht bekannt. Möglich wäre es, da es beim Hauyn der Fall zu sein scheint. Wenigstens schliesse ich dies aus einem Versuche, den ich mit einer kleinen, zur vollständigen Analyse nicht hinreichenden Menge dieses Minerals angestellt habe. Dasselbe wurde als äusserst feines Pulver mehrere Tage lang mit einer grossen Menge Wasser in Berührung gelassen. In dem klar abgegossenen Wasser liess sich kaum eine Spur Schwefelsäure nachweisen, während das rückständige Pulver, mit Salzsäure zersetzt, eine sehr beträchtliche Menge derselben ergab. Es scheint demnach, den bisherigen Angaben entsprechend, im Hauyn eine unlösliche chemische Verbindung der schwefelsauren Salze mit dem Silicate zu bestehen.

Schwefel beim grünen Ultramarin wie 3,6 : 1, beim blauen wie 1 : 7 (0,5 : 3,5); er nahm daher an, dass in letzterem eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums enthalten sei als im ersteren.

Diese letztere Ansicht theilt auch Breunlin *). Zahlreiche Analysen von blauen und grünen Ultramarinen führten ihn zu dem Ergebniss, dass beide aus einer Verbindung eines nephelinartigen Silicates mit Schwefelnatrium, und zwar ersteres mit fünffach, letzteres mit zweifach Schwefelnatrium, bestänen. Er stellt für reines blaues Ultramarin die Formel auf:

$$2\,([(2\,NaO)\,Si\,O^3] + 2\,[Al^2\,O^3, Si\,O^3]) + Na\,S^5$$

für grünes:

$$([(2\,Na\,O)\,Si\,O^3] + 2\,[Al^2\,O^3, Si\,O^3]) + Na\,S^2.$$

Gentele **) fand zwar bei den von ihm untersuchten sehr gelblichen Sorten von grünem Ultramarin ebenfalls ein Verhältniss zwischen Schwefelwasserstoff und ausgeschiedenem Schwefel, welches dem Doppelschwefelnatrium entsprechen würde; er bemerkt jedoch mit Recht, dass die grünen Ultramarine von sehr wechselnder Zusammensetzung seien und vermuthet, dass sie ein Gemenge von Einfach- und Mehrfach-Schwefelnatrium enthalten. Bei dem blauen Ultramarin fand er in einem Falle ein Verhältniss, welches ein Zehnfach-Schwefelnatrium erfordern würde. Er hält es für nicht unwahrscheinlich, dass die Ultramarine aus einem einfachen Natron-Thonerde-Silicate und einer Verbindung von Kieselsäure mit Schwefelnatrium zusammengesetzt seien. Im Ganzen betrachtet er jedoch die Verhältnisse als noch nicht genügend ermittelt, um die Aufstellung einer bestimmten Formel zu rechtfertigen.

Wilkens ***) sucht es dagegen wahrscheinlich zu machen, durch Gründe, die er der Darstellungsweise des Ultramarins

---

*) Ann. der Chemie u. Pharm. XCVII, 295.

**) Dingler's polyt. Journal CXLI, 116.

***) Ann. der Chem. u. Pharm. XCIX, 28.

entnimmt, dass das „blaufärbende Princip“ desselben unterschweflige Säure in Verbindung mit Natron und (Einfach-) Schwefelnatrium sei. Stölzel *) betrachtet ebenfalls eine schwefligsaure oder polythionsaure Verbindung des Natriums als die Ursache der blauen Färbung. Auch Brunner **) nahm schon früher die Gegenwart einer Sauerstoffverbindung des Schwefels im blauen Ultramarin an; doch wurde er dazu nur veranlasst durch eine nicht ganz richtige Beobachtung über die Einwirkung des verbrennenden Schwefels auf grünes Ultramarin.

Ich habe mich übrigens begnügt, die Ansichten von Breunlin, Gentele, Wilkens und Stölzel hier nur ganz kurz zu erwähnen, da die weitere Erörterung derselben sich zweckmässiger mit der Besprechung meiner eigenen Versuche verbinden lässt.

Zur Darstellung des Ultramarins eignet sich wahrscheinlich mehr oder weniger jeder feuerfeste Thon, der nicht gar zu viele fremdartige Beimengungen enthält. Ich habe allerdings unter dem Namen „geschlämmter Kaolin“ aus einer Porcellanfabrik eine Substanz erhalten, die sich durchaus nicht dazu verwenden liess, indem sie, mit Glaubersalz und Kohle gemischt, schon bei kaum beginnender Glühhitze, während der grösste Theil des Tiegelinhalts noch ganz unverändert war, mit dem gebildeten Schwefelnatrium zu einer braunen Schlacke zusammenschmolz. Die Analyse ergab jedoch, dass sie (im wasserhaltigen Zustande) auf 57,83 % Kieselsäure nur 24,71 % Thonerde enthielt, eine Zusammensetzung, die von der der natürlich vorkommenden Thone so weit abweicht, dass man mit Wahrscheinlichkeit annehmen kann, es sei gar kein reiner Thon, sondern eine Mischung aus Quarz und Kaolin (und viel-

*) Ann. der Chemie u. Pharm. XCVII, 35.

**) Poggendorff's Annalen LXVII, 541.

leicht Feldspath), also fertige Porcellanmasse gewesen. Ich habe die Sache nicht weiter untersucht; doch ist es immerhin interessant, zu bemerken, dass überschüssige Kieselsäure diese nachtheilige Wirkung ausüben kann. Es scheint, dass sich bei verhältnissmässig niedrigem Hitzegrade ein Natronsilicat bildet, welches dann auf den Thon kräftiger aufschliessend wirkt, als das Schwefelnatrium.

Der Thon, der zu den nachfolgenden Versuchen verwandt wurde, ist Porcellanthon von Cornwall, der mir von der Steingutfabrik Witteburg zu Farge bei Bremen, die diesen Thon verarbeitet, auf die freundlichste Weise überlassen wurde. Derselbe erwies sich als vorzüglich geeignet und bot noch ausserdem für die Analyse des aus ihm bereiteten Ultramarins die Bequemlichkeit, dass er weder Kalk noch Magnesia, sondern ausser Thonerde und Kieselsäure nur noch Kali nnd Eisenoxyd enthielt. Er hatte folgende Zusammensetzung *):

1)	Kieselsäure	47,06 %
	Thonerde	36,47 »
	Eisenoxyd	1,10 »
	Kali	3,16 »
	Wasser	12,05 »
		99,84 »

Der Thon war mit Natron aufgeschlossen und dann in gewöhnlicher Weise die Kieselsäure bestimmt und die Thonerde zusammen mit dem Eisenoxyd. In einer andern, ebenfalls mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzenen und in Salzsäure gelösten Menge wurde dann nach dem Verfahren von Duflos,

*) Um die Uebersichtlichkeit der Darstellung nicht zu stören, werde ich im Verlaufe dieser Abhandlung nur die durch Berechnung der Analysen ermittelte Zusammensetzung der verschiedenen Körper angeben und die derselben zu Grunde liegenden, unmittelbar gefundenen analytischen Ergebnisse als Anhang hinzufügen. In beiden Abtheilungen wird das Zusammengehörige mit denselben Ziffern bezeichnet sein, so dass die Vergleichung keine Schwierigkeit hat.

unter Benutzung der von Mohr *) angegebenen Verbesserung, das Eisenoxyd durch Jodkalium und unterschwefligsaures Na-

*) Ann. der Chemie u. Pharm. CXIII, 257. Ich muss hier jedoch bemerken, dass es mir nicht zweckmässig erscheint, einfach die mit Stärkekleister versetzte Eisenchloridlösung auf 50—60° zu erwärmen und dann, wie Mohr es vorschreibt, sofort nach Zusatz von Jodkalium mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu titriren. Ich habe auf diese Weise keine befriedigende Uebereinstimmung der verschiedenen Versuche erhalten, und auch die von Mohr angegebenen Zahlen stimmen zwar unter sich, aber nicht mit der theoretischen Berechnung. Lässt man dagegen die mit Jodkalium versetzte Lösung in einer verschlossenen Flasche, deren Kork, um das Eindringen der in beträchtlicher Menge sich entwickelnden Joddämpfe möglichst zu verhüten, mit gesättigter Jodkaliumlösung benetzt ist, vollkommen erkalten und wäscht das dem Stöpsel anhaftende Jod abwechselnd mit warmem Wasser und Jodkaliumlösung sorgfältig ab, so stimmen die verbrauchten Mengen der Lösung von unterschwefligsaurem Natron nicht nur unter sich, sondern auch mit der durch die Rechnung geforderten Menge sehr genau überein, wie die folgenden Zahlen beweisen: 10 C.C. Eisenchloridlösung, welche 0,058 Eisenoxyd entsprachen, erforderten von einer Lösung, die 12,40 Gr. unterschwefligsaures Natron im Litre enthielt 14,45—14,50—14,35 — im Mittel 14,45 C.C. = 0,0578 Eisenoxyd.

20 C.C. einer anderen Eisenlösung erforderten 40,9 und 40,7 — im Mittel 40,8 C.C. = 0,1632 Gr. Eisenoxyd. Durch Gewichtsanalyse wurden gefunden: 0,163 und 0,1626, im Mittel 0,1628 Gr.

In einer dritten Lösung, die 0,0842 Gr. Eisenoxyd enthielt, wurden durch Titriren 0,0836 Gr. gefunden.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung völlig genügend. Zu beachten ist, dass die Eisenlösung hinlänglich sauer sein muss, um die Fällung von basischem Salz beim Erhitzen zu verhindern. Ausserdem ist es zu empfehlen, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit vor dem Zusatz von Jodkalium zum Kochen erhitzt, um die im Wasser enthaltene Luft zu entfernen, da sonst durch die Einwirkung derselben auf die Jodwasserstoffsäure ein — allerdings äusserst geringer — Fehler entsteht, der zwar bei grösseren Mengen von Eisen nicht in Betracht kommt, bei sehr kleinen aber, wie sie z. B. im Verlaufe dieser Untersuchung häufig vorkamen, grössere Unterschiede veranlasst.

tron bestimmt und das gefundene Verhältniss von dem der Summe von Thonerde und Eisenoxyd abgezogen. Der Kaligehalt wurde durch Aufschliessen mit Flusssäure u. s. w., Umwandlung des erhaltenen schwefelsauren Kalis in Chlorid mittelst Salmiak und Fällen mit Platinchlorid ermittelt.

Wie bereits oben erwähnt, wird zur Darstellung des Ultramarins ein inniges Gemenge von Thon mit Glaubersalz und Kohle, in einen hessischen Tiegel eingedrückt, längere Zeit einer ziemlich starken Rothgluth ausgesetzt. Der günstigste Hitzegrad ist wahrscheinlich für die verschiedenen Thonarten ein sehr verschiedener; im vorliegenden Falle schien er etwas unter der Silberschmelzhitze — also etwa bei 900 bis 950° — zu liegen; wenigstens zeigte sich bei einem Versuche ein Stückchen reines Silberblech, das in einem kleinen Porcellantiegel, der vollständig von der Ultramarinmasse umgeben war, mit dieser dem Feuer ausgesetzt wurde, vollkommen unverändert, während eine daneben befindliche Legirung von 22 Silber und 78 Kupfer (eine hannöversche Scheidemünze) eine anfangende Schmelzung erlitten hatte.

Da Mohr in seiner Abhandlung hinsichtlich der erforderlichen Vorsichtsmassregeln auf die von Carl Mohr (Ann. der Chemie und Pharm. CV, 54) mitgetheilten Beobachtungen über die gegenseitige Einwirkung kalter Eisenchlorid- und Jodkaliumlösung verweist, so könnte man annehmen, dass der dort angegebene äusserste Verdünnungsgrad (12—13,000 Theile Wasser auf 1 Eisenchlorid) auch für die Wirkung in der Wärme Geltung habe. Dies ist indessen nicht der Fall. Ich fand, dass eine Lösung, die etwa $^1/_{140,000}$ Eisen oder $^1/_{65,000}$ Eisenchlorid enthielt, nach völligem Erkalten nicht nur eine starke Bläuung mit Stärke gab, sondern sogar sich noch ziemlich gut titriren liess, indem statt 0,00427 Gr. Eisen, die darin enthalten waren, 0,00403 Gr. gefunden wurden. Wenn nun auch im Allgemeinen ein so hoher Verdünnungsgrad sich nicht zur Analyse empfiehlt, so ist es andrerseits doch auch zweckmässig, nicht zu concentrirte Lösungen anzuwenden, da bei denselben ein Verlust durch Eindringen von Joddämpfen in den Kork schwer zu vermeiden sein möchte.

Man findet bis jetzt allgemein angegeben, dass man auf diese Weise eine grüne Masse erhalte, die nach dem Auswaschen ein grünes Pulver — das sogenannte grüne Ultramarin — hinterlasse. Diese grüne Färbung entsteht jedoch nur durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Schmelze. Wenn man dagegen die letztere vollständig vor Luftzutritt bewahrt, und namentlich, wenn man dabei einen Ueberschuss von Kohle angewendet hat (den man dann natürlich nachher durch Abschlämmen möglichst entfernen muss), so ist sie nicht grün, sondern gelb oder braun gefärbt, und das Pulver, welches man in diesem Falle erhält, ist, wenn das Auswaschen mit der genügenden Sorgfalt geschah, wobei fast der ganze Eisengehalt des Thons als hydratisches Schwefeleisen in Verbindung mit Schwefelnatrium sich löst, fast vollständig weiss, namentlich im trocknen und fein zerriebenen Zustande; beim Befeuchten mit Wasser hat es eine schwach graugelbliche Färbung, die wahrscheinlich von einem geringen Rückhalt an Schwefeleisen herrührt. Diese Abwesenheit jeder bestimmt ausgesprochenen Färbung beweist übrigens, wie schon gesagt, zur Genüge, dass wenigstens das Schwefeleisen als solches nicht die Ursache der späteren blauen Farbe sein kann.

Dieses weisse Pulver nun, welches offenbar die Grundlage der Ultramarinbildung ist, die erste Umwandlung, die der Thon durch das Schwefelnatrium erleidet, bildet auch die Grundlage der gegenwärtigen Untersuchung. Da es somit häufig erwähnt werden wird, so werde ich es in der Folge, der Kürze wegen und um gleichzeitig seine Verwandtschaft mit dem blauen Ultramarin zu bezeichnen, „weisses Ultramarin“ nennen, obgleich es vielleicht ein wenig widersinnig klingt, ein Wort, das ursprünglich eine bestimmte Schattirung von Blau bedeutet, mit der Bezeichnung „weiss“ zu paaren.

Es ist auffallend, dass die Bildung eines weissen Ultramarins bisher von Niemandem beobachtet worden ist. Eini-

germassen erklärt sich dies jedoch dadurch, dass dasselbe unter Umständen ausserordentlich leicht in grünes und blaues Ultramarin übergeführt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, bleibt es allerdings, wie es scheint, unverändert, so weit wenigstens, wie die Zeit meiner Beobachtung reicht. Aber schon, wenn man es bei 100° zu trocknen versucht, so bemerkt man nach längerer Zeit eine kleine Gewichtszunahme; dieselbe ist jedoch äusserst gering und macht sich durch Farbenänderung kaum bemerklich. Erhitzt man es dagegen in einem flachen Gefässe, das der Luft freien Zutritt bietet, beträchtlich stärker, etwa auf 3—400° oder gar zum schwachen Glühen, so nimmt es dabei eine dunkelgelbe Farbe an und erscheint dann nach dem Erkalten grünlich; bei längere Zeit fortgesetztem Erhitzen wird es blau. Diese Farben sind jedoch sehr blass; weit dunkler werden sie aber, und weit rascher tritt die Veränderung ein, wenn gleichzeitig Chlor oder schweflige Säure auf das weisse Ultramarin einwirken. Das letztere geschieht nun bei der Einwirkung von Luft auf die glühende Ultramarinschmelze; denn da, wie wir sogleich sehen werden, der Thon aus dem Schwefelnatrium eine bei weitem grössere Menge Natrium aufgenommen hat, als Schwefel und dadurch der grösste Theil des überschüssig angewandten Schwefelnatriums in Doppelschwefelnatrium übergeführt ist, so verbrennt alsdann dessen zweites Schwefelatom zu schwefliger Säure, welche sofort das ursprünglich weisse Ultramarin in grünes und, bei länger fortgesetzter Einwirkung, in blaues umwandelt.

Ausserdem hat vielleicht Mancher (wie z. B. Elsner) jeden Versuch als misslungen betrachtet, bei dem nicht sofort eine blaue Färbung auftrat und in Folge dessen eine solche Masse nicht weiter untersucht.

Durch die Analyse wurden im weissen Ultramarin folgende Bestandtheile gefunden:

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Im Mittel.
SiO^3	38,92	39,19									39,06
Al^2O^3	31,07	31,26									31,17
Na	17,68	19,15									17,75
K	1,33										1,33
Fe			0,067								0,07
α S				6,16	6,20				4,75	4,82	4,78
β S						1,42	1,41	1,37	1,48		1,42

Das Ultramarin wurde mit Salzsäure zersetzt und Kieselsäure, Thonerde und Eisen wie bei 1 bestimmt. Mit α S ist, nach dem Vorgange Elsner's und Breunlin's, der bei der Zersetzung durch Salzsäure als Schwefelwasserstoff ausgeschiedene, mit βS der im Rückstande enthaltene Schwefel bezeichnet. Ich hatte zuerst die Gesammtmenge des Schwefels auf die Weise ermittelt, dass ich ein am untern Ende zugeschmolzenes und abgeplattetes Glasröhrchen, welches das Ultramarin enthielt, in eine Kochflasche setzte, in der sich eine Mischung von chlorsaurem Kali mit ziemlich concentrirter Salzsäure befand, die Flasche luftdicht verschloss und dann durch Neigen derselben die Chlormischung allmählig und unter beständiger Abkühlung zum Ultramarin treten liess, so dass ohne allen Verlust der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt und diese dann in bekannter Weise bestimmt wurde. Den βSchwefel suchte ich dadurch zu bestimmen, dass ich in der Wärme durch Salzsäure zersetzte, rasch bis beinahe zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelte. Ich erhielt jedoch so keine hinlänglich genaue Uebereinstimmung der Zahlen, was wahrscheinlich daher kam, dass, wie ich später bemerkt zu haben glaube, leicht etwas Schwefel mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Ich zog es daher vor, die Zersetzung in einem Kochfläschchen mit doppelt durchbohrtem Kork vorzunehmen, in das einerseits durch ein fast bis auf den Boden reichendes Glasrohr, das vermittelst eines mit Quetschhahn versehenen Kautschukrohres mit einem Trichter verbunden war, die erforderliche verdünnte Salzsäure eingegossen

wurde, während die andere Oeffnung des Korkes ein im stumpfen Winkel gebogenes, unten schräg abgeschliffenes Glasrohr enthielt, welchem ein mit Barytwasser gefüllter Kugelapparat angefügt war — ein sogenannter Stickstoffapparat, wie er bei Stickstoffbestimmungen zum Auffangen des Ammoniaks dient. Nachdem das Ultramarin durch die Säure zersetzt war, wurde die Flüssigkeit gelinde gekocht, bis keine Luftblase mehr durch das Barytwasser ging, und darauf bei geöffnetem Quetschhahn der Eingussröhre ein Strom von Luft durch den Apparat gesogen. Das Barytwasser gab dann, in eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure eingegossen, wobei Sorge getragen wurde, dass stets ein grosser Ueberschuss von Chlor blieb, unmittelbar die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Fällung von schwefelsaurem Baryt. Die rückständige Flüssigkeit wurde, nachdem der Schwefel durch chlorsaures Kali oxydirt war, zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung die Schwefelsäure gefällt. Auf diese Weise liessen sich Schwefelwasserstoff und Schwefel gleichzeitig bestimmen, und die grosse Uebereinstimmung der Zahlen unter sich, wie mit der vorher gefundenen Gesammtmenge des Schwefels spricht hinlänglich für die Genauigkeit des Verfahrens.

Dass bei den Nummern 7, 8 und 9 nur der βSchwefel angegeben ist, rührt daher, dass ich bei diesen und ausserdem noch bei mehreren anderen Versuchen den Schwefelwasserstoff (in Kalilauge aufgefangen) auf massanalytischem Wege durch Jodlösung zu bestimmen versuchte, ohne jedoch eine auch nur erträgliche Uebereinstimmung zu erhalten, obgleich der Schwefelwasserstoffgehalt der angewandten Lösungen noch bei weitem nicht den von Bunsen angegebenen Grenzwerth erreichte. Der Verbrauch von Jodlösung war fast immer zu gross. Ein ähnliches Verhältniss fand statt, wenn, wie Breunlin es angiebt, das Ultramarin, in einer grossen Menge Wasser vertheilt

in einer verschlossenen Flasche zersetzt und die so gebildete Schwefelwasserstofflösung sogleich mit Jodlösung versetzt wurde. Ich fand auf diese Weise für ein blaues Ultramarin, das, nach obiger Art untersucht, 0,84 % α Schwefel ergab, der Reihe nach die Zahlen: 1,18 — 1,12 — 1,13 — 0,96 — 0,99 — 1,09 — 1,06 — und 0,90 Procent. Zu bemerken ist hier jedoch, dass nur bei einem Theil dieser Versuche ausgekochtes Wasser angewandt wurde, da Breunlin angiebt, luftfreies und lufthaltiges Wasser verhalte sich „bei der Schnelligkeit der Analyse" gleich. Es scheint allerdings, als ob der Sauerstoff im Wasser nicht beträchtlich zersetzend auf den Schwefelwasserstoff wirke; in diesem Falle würde er jedoch unfehlbar auf die durch Zufügen von Jodkalium zu der sauren Flüssigkeit gebildete Jodwasserstoffsäure einwirken; denn Jodkalium in lufthaltigem Wasser mit Salzsäure und Stärke versetzt, giebt stets eine geringe Bläuung. Vielleicht findet auch Beides statt und die einander entgegengesetzten Fehler heben sich auf. In keinem Falle scheint es mir jedoch wahrscheinlich, dass man durch die blosse Geschwindigkeit die Einwirkung des Sauerstoffs verhindern kann.

Ich habe übrigens, da im vorliegenden Falle die Gewichtsanalyse mir eben so bequem und mindestens eben so zuverlässig erschien, die Ursachen des Misslingens dieser Bestimmungsweise des Schwefelwasserstoffs (vielleicht Einwirkung des Jods auf den ausgeschiedenen Schwefel?) nicht genauer untersucht und bin weit entfernt, dieselbe ganz allgemein für unzuverlässig zu erklären. Im Gegentheil kann man mit Sicherheit annehmen, dass Bunsen sie nicht empfohlen haben würde, wenn er sich nicht von ihrer Anwendbarkeit überzeugt hätte. Es scheint jedoch, dass nicht alle Umstände festgestellt sind, welche die letztere beeinträchtigen können.

Wenn man aus den Verhältnissen der oben angegebenen Bestandtheile des weissen Ultramarins die vollständige Zusammensetzung desselben abzuleiten versucht, so liegt es offenbar

am nächsten, die 4,78 % Schwefel, welche als Schwefelwasserstoff erhalten wurden, oder vielmehr, nach Abzug der zur Bildung von Schwefeleisen *) erforderlichen 0,04 %, 4,74 Procent Schwefel als mit der entsprechenden Menge Natrium (6,81 %) zu Schwefelnatrium und einen Theil dieses letzteren mit dem β Schwefel zu Doppelschwefelnatrium verbunden zu betrachten. Der Rest des Natriums und sämmtliches Kalium würden dann als Natron und Kali mit der Thonerde und der Kieselsäure ein Natron-Kali-Thonerde-Silicat bilden, welches wiederum mit dem Einfach- und Zweifach-Schwefelnatrium zu einer chemischen Verbindung vereinigt wäre. Nach dieser einfachsten Annahme, welche zugleich, wie ich später zu zeigen hoffe, im Wesentlichen die richtige ist, würde sich die Zusammensetzung des weissen Ultramarins in folgender Weise darstellen lassen:

Kieselsäure	39,06 %
Thonerde	31,17 „
Natron	14,75 „
Kali	1,60 „
Schwefelnatrium	8,09 „
Doppelschwefelnatrium	4,88 „
Schwefeleisen	0,11 „
	99,66 „

Gmelin, und nach ihm Brunner geben an, dass man bei Anwendung von Kali statt Natron eine dem Ultramarin ähnliche Verbindung von weisser Farbe erhalte, die aber unter keinen Umständen blau werde. Diese auffallende Abweichung im Verhalten der beiden sonst fast in jeder Beziehung sich so ähnlichen Alkalien schien mir einer erneuerten Prüfung zu bedürfen. Ich behandelte daher ein Gemenge von Thon, schwefelsaurem Kali und Kohle in ganz gleicher Weise wie die Natronmischung. Nach dem Glühen und vollständigen Erkalten

*) Es ist zwar keineswegs sicher, dass alles Eisen als Schwefeleisen vorhanden ist; aber bei der geringfügigen Menge desselben ist das sehr gleichgültig.

bildete der Tiegelinhalt eine ziemlich lockere, durch Schwefelkalium feurig scharlachroth gefärbte Masse, die an der Luft sich sofort unter beträchtlicher Erwärmung, jedoch ohne Erglimmen, oxydirte, wobei die Farbe durch grün in grau überging. Das zurückbleibende Pulver entwickelte, nach dem Auswaschen mit Säure übergossen, keinen Schwefelwasserstoff. Ich glaubte, dass vielleicht das Schwefelkalium zur gehörigen Einwirkung auf den Thon einen höheren Hitzegrad erfordere, als Schwefelnatrium und setzte daher eine neue Mischung einer Hitze aus, die genügte, um Gusseisen zu schmelzen; das Ergebniss war jedoch dasselbe, wie vorher. Die noch unveränderte rothe Masse wurde nun sofort in heisses Wasser eingetragen und rasch ausgewaschen. Das rückständige weissliche Pulver, das viel leichter und lockerer war, als weisses Ultramarin, enthielt keine Spur von Schwefel. Um mich nun zu überzeugen, ob wirklich das Kali vollständig unfähig sei, Ultramarin zu bilden, oder ob es nicht wenigstens einen Theil des in demselben enthaltenen Natriums ersetzen könne, wendete ich statt des schwefelsauren Kalis eine zuvor zusammengeschmolzene Mischung aus gleichen Aequivalenten schwefelsauren Kalis und Natrons an. Die Schmelze oxydirte sich etwas weniger leicht an der Luft, als die frühere, verhielt sich aber im Uebrigen eben so; es hatte sich wiederum ein durchaus schwefelfreies Silicat gebildet.

Es ergab sich also die höchst eigenthümliche Thatsache, dass das Schwefelkalium nicht nur selbst nicht im Stande ist, Ultramarin zu bilden, sondern dass es auch sogar, wenn es in genügender Menge vorhanden ist, das Schwefelnatrium daran verhindert. Dies erklärt zugleich, warum Brunner, der zur Darstellung des Ultramarins gebrannten Alaun statt der Thonerde anwandte, genöthigt war, dreimal eine Schmelzung mit Soda und Schwefel vorzunehmen, ehe er eine hinreichend dunkle Farbe erzielte. Das Kali des Alauns musste, wie es scheint, erst durch Glühen mit einem grossen Uebermasse von

Natron allmälig verdrängt werden, ehe die Schwefelverbindung sich bilden konnte.

Das Kali-Thonerde-Silicat wurde leicht und vollständig, obwohl etwas langsamer als Ultramarin, durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Es enthielt in 100 Theilen:

12) Kieselsäure	39,16
Thonerde mit wenig Eisenoxyd	33,84
Kali	27,04
	100,04

Das Natron-Kali-Thonerde-Silicat wurde nicht analysirt. Ich überzeugte mich nur durch einen einfachen Versuch mit antimonsaurem Kali, dass Natron in beträchtlicher Menge darin vorhanden war.

Aus den obigen Zahlen ergiebt sich das Verhältniss des Sauerstoffs in dem Kali, der Thonerde und der Kieselsäure = 4,58 : 15,80 : 20,75 oder = 1 : 3,45 : 4,53, also sehr nahezu = 1 : 3,5 : 4,5. Man kann daher, meiner Ansicht nach, mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sich beim Glühen des Thons mit Schwefelkalium der Hauptsache nach dieselbe Verbindung bildet, die Berzelius durch Glühen von Thonerde, Kieselsäure und überschüssigem kohlensaurem Kali erhielt und in der jene Verhältnisse = 1 : 3 : 4 sind, dass aber hier die Umwandlung, oder vielmehr die Kaliaufnahme, nicht vollständig stattgefunden hat und daher ein Ueberschuss von kieselsaurer Thonerde ($\ddot{\text{Al}}\,\ddot{\text{Si}}$) geblieben ist. Man könnte demnach die im vorliegenden Falle durch die Analyse gefundene Zusammensetzung etwa durch folgende Formel ausdrücken:

$$2\,(\dot{\text{K}}^3\,\ddot{\text{Si}},\ 3\,\ddot{\text{Al}}\,\ddot{\text{Si}}) + \ddot{\text{Al}}\,\ddot{\text{Si}}.$$

Wenn man diese Annahme für zulässig hält, so liegt es sehr nahe, dieselbe auch auf die Einwirkung des Schwefelnatriums auf den Thon, also auf die Bildung des Ultramarins, anzuwenden. Betrachten wir das im weissen Ultramarin enthaltene Silicat, ohne einstweilen das Schwefelnatrium zu berück-

sichtigen, so stellt sich auch allerdings einige Uebereinstimmung heraus; nur dass hier der Ueberschuss des Thonerdesilicates nicht aus $\ddot{\dot{A}}l\,\ddot{\dot{S}}i$, sondern aus $\ddot{\dot{A}}l\,\ddot{\dot{S}}i^2$ bestehen würde. Die Verhältnisse der Sauerstoffmengen sind nämlich = 4,08 : 14,55 : 20,69 = 1 : 3,56 : 5,07 oder ungefähr 1 : 3,5 : 5. Die Formel dafür wäre dann:

$$2\,(\dot{R}^3\,\ddot{\dot{S}}i,\ {}_3\ddot{\dot{A}}l\,\ddot{\dot{S}}i) + \ddot{\dot{A}}l\,\ddot{\dot{S}}i^2.$$

Ich bin in der That nicht abgeneigt, zu glauben, dass der Vorgang im Wesentlichen wirklich ungefähr der angegebene ist; das heisst, dass beim Glühen von Schwefelalkalien mit kieselsaurer Thonerde sich vorzugsweise das Silicat $\dot{R}^3\,\ddot{\dot{S}}i,\ {}^3\ddot{\dot{A}}l\,\ddot{\dot{S}}i$ bildet, welches, wenn $\dot{R}$ in überwiegender Menge aus Natron besteht, eine Verbindung mit Schwefelnatrium eingeht und so das eigentliche weisse Ultramarin bildet, mit dem dann noch eine wechselnde Menge eines Thonerde-Silicates verbunden sein kann.

Ich bevorworte jedoch ausdrücklich, dass ich dies nicht als eine bestimmt begründete Ansicht gebe, sondern als eine blosse Vermuthung, und zwar um so mehr, als ich ohnehin für das Verhältniss des Silicats zum Schwefelnatrium keine weitere Erklärung zu geben weiss. Das in letzterem enthaltene Natrium würde zwar ungefähr der Hälfte der im Kali und Natron enthaltenen Metalle entsprechen (0,58 : 1,00), und es liesse sich daher leicht eine ziemlich einfache Formel berechnen, die sich dem Thatbestande mindestens eben so genau anschlösse, wie die meisten der bisher für das Ultramarin gegebenen und wie manche andere Formeln; wenn indessen die chemischen Aequivalente überhaupt irgend welche Bedeutung haben, so kann von einer ungefähren Uebereinstimmung nicht die Rede sein. Sobald also eine berechnete Formel von den gefundenen Werthen weiter abweicht, als durch die möglichen Fehler der Analyse zu erklären ist, so hat sie offenbar gar keinen Werth, und wenn sich überhaupt keine zutreffende und sonst annehmbare Formel finden lässt, so ist es ziemlich sicher, dass man

es nicht mit einer chemischen Verbindung zu thun hat, sondern mit einem Gemenge oder einer Verbindung mehrerer. Da aber in solchem Falle die Zahl der möglichen Verhältnisse unendlich ist, so würde es sehr nutzlos sein, darüber etwas feststellen zu wollen; es sei denn, dass man anderweitige Anhaltspunkte hätte, auf das Vorhandensein wenigstens einer bestimmten Verbindung zu schliessen. Letzteres scheint nun aber in Beziehung auf das Schwefelnatrium im Ultramarin durchaus nicht der Fall zu sein. Ob man es dagegen für das Alkali-Thonerde-Silicat desselben gelten lassen will, lasse ich dahingestellt sein; doch will ich bemerken, dass ausser den meinigen auch die meisten der bis jetzt veröffentlichten Analysen, nämlich die von Elsner, Brunner, Stölzel, Breunlin und Gentele *), sich ungezwungen mit der Annahme eines solchen Silicats, verbunden mit wechselnden Mengen von kieselsaurer Thonerde, in Uebereinstimmung bringen lassen möchten, so weit wenigstens, wie sich dies aus den gefundenen Verhältnissen von Thonerde und Kieselsäure und der Gesammtmenge des Natriums schliessen lässt. Die Angaben des Gehalts an Natron sind deshalb nicht vergleichbar, weil sie auf verschiedenen und, wie ich mit Bestimmtheit zeigen werde, irrigen Annahmen beruhen. Durchaus verschieden sind jedoch die von Wilkens gefundenen Werthe, bei denen die Kieselsäure stets ein grosses Uebergewicht hat; man muss also annehmen, dass die Bildung des Ultramarins nicht immer in derselben Weise stattfindet. Wenn indessen Herr Dr. Wilkens daraus den Schluss zieht, dass diejenigen, welche von den seinigen abweichende Verhältnisse gefunden haben, entweder, wie er Stölzel vorwirft, ein „von einem reinen Empiriker ohne wissenschaftliche chemische Bildung dargestelltes Ultramarin“ untersucht, oder dabei nicht die nöthige Sorgfalt angewandt haben, so

*) Gentele vermuthet ebenfalls im Ultramarin jenes Silicat, jedoch neben einer Verbindung von Kieselsäure mit Schwefelnatrium, die mir wenig Wahrscheinlichkeit zu haben scheint; übrigens enthält er sich, gleich mir, mit Bestimmtheit eine Formel zu geben.

glaube ich ihm versichern zu können, dass weder das Eine noch das Andere mit Nothwendigkeit der Fall zu sein braucht. Unveränderter Thon, den Wilkens in allen von ihm untersuchten Ultramarinen, meistens in sehr beträchtlicher Menge, gefunden hat und dem er die von Breunlin gefundene grössere Menge Thonerde zuschreibt, ist übrigens durchaus nicht immer im Ultramarin enthalten. Das von mir aus verschiedenen Thonarten bereitete, und eben so eine Sorte käuflichen Ultramarins enthielt keine Spur von Thon.

Die Darstellung des blauen Ultramarins aus dem rohen, grünen geschieht bekanntlich in den Fabriken durch Rösten des letztern mit Schwefel unter Luftzutritt. Ueber die Umbildungen, die dabei stattfinden, hat bisher jeder, der darüber geschrieben, eine besondere Ansicht ausgesprochen; keine derselben ist jedoch vollständig zutreffend.

Brunner giebt an, das von ihm dargestellte rohe Ultramarin habe bei drei- bis viermaligem Brennen mit Schwefel 10,16 % an Gewicht zugenommen, und der Schwefelgehalt, der vor dem Brennen 5,193 % betragen habe, sei dadurch auf 12,811 % gestiegen. Die Gewichtszunahme habe also aus 7,618 % Schwefel und 2,542 % Sauerstoff bestanden. Breunlin nimmt ebenfalls eine directe Aufnahme von Schwefel an; er glaubt, dass zwei Aequivalente der grünen Verbindung und 2 Aequivalente Schwefel ein Aequivalent der blauen und (mit 4 Aeq. Sauerstoff) ein Aeq. schwefelsaures Natron geben. Wilkens dagegen ist der Meinung, dass die durch das Verbrennen des Schwefels gebildete schweflige Säure sich mit einem Theile des Schwefelnatriums zu unterschwefligsaurem Natron vereinige.

Es hat keine Schwierigkeit, zu zeigen, dass keine dieser Annahmen richtig ist. Auf den ersten Blick scheint es zwar,

als ob die von Brunner angegebene Thatsache für eine Schwefelaufnahme beweisend wäre; aber schon aus seinen eigenen Worten geht ziemlich sicher hervor, dass er das fertige blaue Ultramarin nicht ausgewaschen und also den Schwefelgehalt des in beträchtlicher Menge gebildeten schwefelsauren Natrons für ersteres mit in Rechnung gebracht hat. Um dies ausser Zweifel zu stellen, röstete ich eine kleine Menge weissen Ultramarins genau nach Brunners Vorschrift, obgleich dieselbe nicht sehr zweckmässig und namentlich für genaue Analyse nicht besonders geeignet ist. Ich bestimmte daher auch nicht die Gewichtszunahme, sondern nur die Aenderung des Schwefelgehalts. Nach dreimaligem Brennen (wobei übrigens, was hier nicht wesentlich war, das Ultramarin noch nicht rein blau erschien) fand ich:

13) Gesammtgehalt an Schwefel 9,51 %.

Dagegen im wässrigen Auszuge:

14) Schwefelsäure 9,83 %.

Es sind demnach die der letzteren entsprechenden 3,93 % Schwefel von der gesammten Menge des gefundenen Schwefels abzuziehen, und es zeigt sich so, dass der Schwefelgehalt des Ultramarins nicht nur nicht gestiegen, sondern sogar von 6,20 auf 5,58, also um 0,62 % gefallen ist. Mag nun letzteres auch nur durch die Unzweckmässigkeit des Verfahrens bedingt sein, bei dem ein all zu ungehinderter Luftzutritt nicht wohl zu vermeiden ist, so geht doch aus diesem Versuche, wie auch aus den folgenden, zur Genüge hervor, dass beim Rösten des Ultramarins der angewandte Schwefel nicht in die Zusammensezung des letzteren eingeht.

Schon bei genauer Beobachtung des Vorganges beim Rösten sieht man deutlich, wie bereits Gentele bemerkt, dass es nur die Flamme des verbrennenden Schwefels, also schweflige Säure, ist, welche die Bläuung des Ultramarins hervorruft. Es erschien mir daher weit zweckmässiger, reine schweflige Säure, durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefelsäure entwikkelt, statt des Schwefels anzuwenden, da sich auf diese Weise

leichter genaue Wägungen vornehmen liessen. Das weisse Ultramarin wurde in einer Kugelröhre bei möglichst geringer Hitze der Wirkung der schwefligen Säure ausgesetzt, nachdem letztere zuvor mehrere Stunden lang durch den Apparat geleitet war, um möglichst alle Luft zu verdrängen. Es wurde die Gewichtszunahme und dann die im wässrigen Auszuge in Verbindung mit Natron enthaltene Schwefelsäure bestimmt. Folgendes sind die Ergebnisse dieser Versuche:

	15	16	17
Gewichtszunahme	3,89 %	4,49 %	4,38 %
Schwefelsäure im wässrigen Auszug	3,29 „	3,70 „	3,50 „

Die Einwirkung der schwefligen Säure findet übrigens erst bei ziemlich hoher Temperatur statt und nicht „bei einer Hitze, die kaum den Kochpunkt des Wassers übersteigt", wie Wilkens angiebt, der eben daraus den Schluss zieht, dass dabei aus schwefliger Säure und Schwefelnatrium unterschwefligsaures Natron sich bilde. Dass übrigens bei der Ultramarinbereitung im Grossen eine so niedere Temperatur nicht innegehalten wird, geht schon daraus hervor, dass man das Ultramarin erhitzt, bis der darauf geworfene Schwefel sich von selbst entzündet; letzteres geschieht aber erst bei 260° (Dalton) oder gar erst bei 294° (Thomson). Eine rasche Einwirkung der schwefligen Säure erfordert sogar einen noch etwas höheren Hitzegrad. Sobald dieselbe beginnt, färbt das Ultramarin sich grün und gleichzeitig bemerkt man eine beträchtliche Menge von Schwefeldampf, der sich an den kälteren Theilen der Röhre verdichtet; dieser Dampf fährt fort, sich zu bilden, so lange überhaupt noch schweflige Säure aufgenommen wird; das Ultramarinpulver färbt sich dabei immer dunkler blaugrün und wird zuletzt grünlichblau. Bei einem der obigen Versuche (15) wurde die so ausgeschiedene Menge des Schwefels bestimmt; sie betrug 1,30 Procent, also genau so viel, wie in dem gebildeten schwefelsauren Natron vorhanden war (1,32 %). Hieraus, so wie auch aus dem Verhältniss der gefundenen Schwe-

felsäure zur Gewichtszunahme, geht hervor, dass zwei Aequivalente schweflige Säure sich mit einem Aequivalente Schwefelnatrium zu 1 schwefelsaurem Natron und 2 Schwefel umsetzen. Das Eigenthümliche hierbei ist, dass der Schwefel des Schwefelnatriums nicht abgeschieden wird, sondern mit einem andern Antheil Schwefelnatrium des Ultramarins sich zu Mehrfach-Schwefelnatrium verbindet, während von dem Schwefel der schwefligen Säure durchaus nichts aufgenommen wird. So auffallend dies auch erscheinen mag, so lassen die oben angeführten Zahlen doch nicht daran zweifeln, dass die Sache sich wirklich so verhält. Rechnen wir nämlich auf je ein Aequivalent der gefundenen Schwefelsäure ein Aequivalent Sauerstoff hinzu, wie es die eben angegebene Zersetzungsweise erfordert ($Na^2 S^2 + S^2 O^4 = Na S^2 + Na O, SO^3 + S$), so finden wir, dass jedesmal die so erhaltene Zahl fast genau die gefundene Gewichtszunahme ausdrückt.

	15	16	17
Gewichtszunahme	3,89 %	4,49 %	4,38 %
$S O^3 + O$	3,95 „	4,44 „	4,20 „

Bei keinem dieser Versuche hatte übrigens die schweflige Säure so weit eingewirkt, wie es zur vollständigen Umwandlung in blaues Ultramarin erforderlich gewesen wäre. Um dies zu erreichen, müsste man das Ultramarinpulver, das mit dem erzeugten schwefelsauren Natron sehr bald zu einem ziemlich festen Klumpen zusammenballt und dadurch der Einwirkung des Gases entgeht, entweder umrühren, oder, da dies in einer Kugelröhre nicht wohl geht, es auswaschen und von neuem mit schwefliger Säure behandeln, was natürlich die Genauigkeit der Analyse sehr beeinträchtigen würde. Da ich mich nun bestimmt überzeugt hatte, dass die schweflige Säure nicht in die Zusammensetzung des Ultramarins eingehe und somit durch jeden andern, ähnlich wirkenden Körper ersetzt werden könne, so zog ich es vor, für die fernere Untersuchung das Chlor anzuwenden, das, wie mir aus früherer Erfahrung bekannt war, für die Versuche im Kleinen zum Zwecke der Ana-

lyse sich weit besser eignet. Gentele hat die Bläuung des grünen Ultramarins durch Chlor zuerst beobachtet *), und er zieht daraus den Schluss, dass die schweflige Säure in ähnlicher Weise, wie ich eben angegeben, wirke, so wie ferner, dass das Färbende im Ultramarin ein Mehrfach-Schwefelnatrium sei, und nicht eine Sauerstoffverbindung. Beide Schlussfolgerungen waren nun freilich so ohne Weiteres nicht ganz gerechtfertigt, und namentlich die letztere ist gradezu irrig; aber jedenfalls hat Gentele ganz richtig erkannt, dass schweflige Säure sowohl, wie Chlor nur durch Entziehung von Natrium auf das Ultramarin wirken.

Ich liess das Chlor in ganz ähnlicher Weise auf das weisse Ultramarin wirken, wie die schweflige Säure; die günstigste Temperatur ist etwa bei 300°. Wie bei der schwefligen Säure nur schwefelsaures Natron, so bildete sich hier nur Chlornatrium, das heisst, abgesehen von einer kaum wägbaren Spur Chlorschwefel, die sich aus dem Schwefel bildete, der stets sich verflüchtigt, wenn das weisse Ultramarin stärker erhitzt wird, selbst im Kohlensäure-Strom, und einer ebenfalls unbestimmbaren Spur Eisenchlorid, dem Theile des Eisens entsprechend, der noch als Schwefeleisen im weissen Ultramarin vorhanden war. Man kann hieraus zweierlei mit vollkommener Sicherheit schliessen: erstens, dass der Schwefel im Ultramarin nur mit Natrium verbunden ist; denn wenn er zum Theil mit Aluminium oder mit Silicium verbunden wäre, so müssten sich in dem wässrigen Auszuge ausser Chlornatrium auch Chloraluminium oder Flocken von Kieselsäure finden; beides ist aber bei Anwendung von trocknem, salzsäurefreien Chlor nicht der Fall, es sei denn etwa, dass man unmässig stark und lange erhitzt habe; ferner ist dadurch erwiesen, dass im Ultramarin das Schwefelnatrium in wirklicher chemischer Verbindung mit dem Silicat vorhanden ist, da es sonst gleich freiem Schwefel-

*) Dinglers polyt. Journal CXL, 226.

natrium vollständig vom Chlor zersetzt werden müsste. Erhitzt man zum Beispiel in Chlorgas unausgewaschene Ultramarinschmelze, also weisses Ultramarin mit überschüssigem Schwefelnatrium u. s. w., so geht aller Schwefel des letzteren sehr rasch als Chlorschwefel fort, während der des Ultramarins vollständig zurückbleibt. Das Silicat schützt also offenbar das Schwefelnatrium vor völliger Zersetzung und vermag, ausser mit Einfach-Schwefelnatrium auch mit Mehrfach-Schwefelnatrium eine Verbindung einzugehn.

Die in solcher Weise aufgenommene Menge von Chlor wechselte in den verschiedenen Versuchen und betrug von etwa 5 bis über 6 Procent vom Gewicht des angewandten Ultramarins. Die so entstandene Verbindung — sei sie durch Chlor oder durch schweflige Säure erhalten — hat, wenn die Luft so viel wie möglich abgehalten war, eine schmutzig grünblaue Farbe, die mit der des eigentlichen Ultramarins noch wenig Aehnlichkeit hat. Schon bei wenig erhöhter Temperatur wirkt jedoch der Sauerstoff der Luft verändernd auf diese Farbe ein. Trocknet man z. B. die ausgewaschene Masse unter Luftzutritt bei 100°, so geht die Farbe ziemlich rasch in ein reines Röthlichblau über, und man bemerkt dabei durch häufig wiederholte Wägungen, dass von einem bestimmten Zeitpunkt an statt einer ferneren Gewichtsabnahme eine Zunahme eintritt, die mit der Farbenänderung gleichen Schritt hält. Offenbar kann dieselbe nur durch den Sauerstoff der Luft bedingt sein, und es geht daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass im blauen Ultramarin eine Säure des Schwefels enthalten ist. Man überzeugt sich nämlich leicht, dass nicht etwa eine Bildung von schwefelsaurem Natron stattgefunden hat. Nur wenn beträchtlich stärker erhitzt war, etwa auf 200° oder mehr, trat eine Spur von Schwefelsäure auf, die jedoch nie so viel betrug, dass man sie mit Sicherheit hätte bestimmen können.

Um die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zu ermit-

teln, schien es am einfachsten, das Gewicht des durch anhaltendes Erhitzen auf 100° erhaltenen, zuvor durch Auswaschen vom Chlornatrium befreiten, blauen Ultramarins mit demjenigen zu vergleichen, welches die zur Darstellung desselben verwandte Menge weissen Ultramarins nach Abzug des dem aufgenommenen Chlor entsprechenden Natriums ergeben haben würde. Auf diese Weise ergab sich jedoch stets eine Zunahme von über drei Procent, die also, wenn sie wirklich nur aus dem vom Schwefelnatrium aufgenommenen Sauerstoff bestanden hätte, mehr als hinreichend gewesen wäre, alle Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus dem mit Säure versetzten blauen Ultramarin unmöglich zu machen. Es war indessen nicht schwierig, den Grund dieser Erscheinung zu finden. Schon bei der Untersuchung des weissen Ultramarins hatte ich bemerkt, dass dasselbe selbst bei einer Temperatur von 125°, bei welcher ich es (zur Vermeidung der Sauerstoffaufnahme in einem Strome trockner Kohlensäure) zu trocknen versucht hatte, nicht alles Wasser verlor, sondern eine bestimmte kleine Menge — in zwei Versuchen 0,484 und 0,455 Procent — hartnäckig zurückhielt und dieselbe erst bei etwa 200° abgab. Es zeigte sich, dass das blaue Ultramarin sich ganz ähnlich verhält und dass der Wassergehalt desselben noch weit beträchtlicher ist. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergaben sich folgende Zahlen:

	18	19
Gewichtszunahme bei 100°	3,54 %	3,40 %
Wasserverlust bei 220°	2,67 „	2,71 „
Sauerstoffaufnahme	0,87 „	0,69 „

Es ist übrigens sehr schwierig, auf diese Weise auch nur annähernd richtige Zahlen zu erhalten, da das in höherer Temperatur getrocknete Ultramarin die Feuchtigkeit so begierig anzieht, wie kaum ein anderer Körper, und zwar nicht bloss bei gewöhnlicher Temperatur, sondern selbst bei der Siedhitze des

Wassers. Ich habe mich mit Bestimmtheit überzeugt, dass bei 220° getrocknetes Ultramarin, welches in einem Luftbade von constanter Temperatur (mit selbstregulirendem Gasbrenner) einige Tage lang, auf 100° erhitzt, der Luft ausgesetzt wurde, fast alles Wasser wieder aufnahm, welches es vorher verloren hatte. Man könnte danach fast vermuthen, dass dieses Wasser in chemischer Verbindung mit dem Ultramarin stehe; ich halte dies jedoch aus dem Grunde für sehr unwahrscheinlich, weil bei verschiedenen Temperaturen allem Anschein nach sehr verschiedene Mengen desselben zurückgehalten werden, und weil ausserdem die quantitative Verschiedenheit der sonst gleichen Erscheinung bei weissem und blauem Ultramarin einer solchen Annahme ungünstig ist. Es erinnert vielmehr dies Verhalten einigermassen an die Eigenschaft der Thone, nicht alles Wasser bei der Rothglühhitze, sondern eine geringe Menge desselben erst in der Gelbglühhitze zu verlieren.

Mit mehr Sicherheit lässt sich die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs aus dem Verhältniss des vom blauen Ultramarin bei der Zersetzung durch Säuren entwickelten Schwefelwasserstoffs erkennen. Zieht man nämlich die dem aufgenommenen Chlor äquivalente Menge Schwefel von dem α Schwefel des weissen Ultramarins ab, so entspricht der Rest demjenigen Schwefel, den das durch die Einwirkung des Chlors erhaltene grünblaue Ultramarin mit Säuren als Schwefelwasserstoff entwickeln würde, und da für jedes Aequivalent Sauerstoff, das nachher aufgenommen ist, ein Aequivalent Schwefel weniger als Schwefelwasserstoff auftreten wird, so lässt sich aus der Differenz jener Zahl und der den α Schwefel des blauen Ultramarins bezeichnenden mit Leichtigkeit die fragliche Sauerstoffmenge berechnen; dieselbe wird, da das Aequivalent des Sauerstoffs halb so gross ist, wie das des Schwefels, der halben Differenz gleich sein.

Auf diese Weise erhalten wir für die beiden vorhin angeführten Fälle folgende Verhältnisse:

	18	19
Aufgenommenes Chlor	6,30 %	5,29 %
Dem entsprechender Schwefel	2,84 „	2,38 „
Berechneter α Schwefel des grünblauen Ultramarins *)	2,03 „	2,48 „
α Schwefel des blauen Ultr.	0,93 „	1,34 „
Differenz	1,10 „	1,14 „
Sauerstoffaufnahme	0,55 „	0,57 „
Dieselbe, wie vorhin gefunden	0,87 „	0,69 „

Wie man sieht, sind die aus der Gewichtszunahme berechneten Zahlen sehr beträchtlich zu hoch.

Bei einem andern Versuche, wo ich die mit Chlor behandelte Masse, ohne sie vorher auszuwaschen, so lange einer Temperatur von 220° aussetzte, bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm, fand ich:

20) Aufgenommenes Chlor	5,75 %
Dem entspr. Schwefel	2,60 „
Berechneter α Schwefel	2,18 „
Gefundener „ „	1,13 „
Sauerstoffaufnahme	0,53 „
Gewichtszunahme	0,37 „

Obgleich hier scheinbar durch unmittelbare Wägung eine zu kleine Gewichtszunahme gefunden war, so erwies sich dieselbe doch in Wirklichkeit noch zu gross; denn wie sich aus der Untersuchung eines andern Theils derselben Masse ergab, enthielt sie sogleich nach der Einwirkung des Chlors nicht, wie die Rechnung verlangte, 2,18 % α Schwefel, sondern nur 1,72 %; es mussten also gleichzeitig mit dem Chlor 0,23 % Sauerstoff, nachher aber nur 0,30 % aufgenommen sein. Ein Aehnliches hat wahrscheinlich auch bei den ersten Versuchen stattgefunden; wenigstens habe ich in allen den Fällen, wo

*) Da durch das Chlor dem weissen Ultramarin Natrium entzogen war, so muss dies bei der Berechnung berücksichtigt werden.

ich eine directe Prüfung anstellte, gefunden, dass die Schwefelwasserstoffmenge, welche das mit Chlor behandelte weisse Ultramarin entwickelte, um etwa 0,40 bis 0,60 Procent zu niedrig ausfiel, dass ich also allem Anschein nach niemals vollkommen luft- oder sauerstofffreies Chlor verwandt habe, obgleich ich mich möglichst bemüht habe, die Luft vollständig fern zu halten und z. B. bei einem Versuche vor der Entwicklung des Chlors mehrere Tage lang Kohlensäure hatte durch den Apparat strömen lassen.

Ich glaube übrigens, keinen Irrthum zu begehen, wenn ich den erwähnten Ausfall einer Sauerstoffaufnahme zuschreibe; denn es scheint mir kein anderer Einfluss denkbar, durch den derselbe zu erklären wäre. Dagegen kann das, was ich über die Farbe des mit Chlor behandelten Ultramarins gesagt habe, natürlich nur für den Fall gelten, den ich allein beobachtet habe, wo nämlich bereits Sauerstoff aufgenommen war. Es ist sehr möglich, dass die Verbindung von Mehrfach-Schwefel-Natrium und Silicat, welche durch Einwirkung von reinem Chlor, bei völligem Abschluss von Sauerstoff, entstehen würde, nicht grünblau, sondern rein grün ist. Ich halte diess sogar für sehr wahrscheinlich, da man zuerst immer eine grüne Färbung wahrnimmt und da es überdies sicher ist, dass das durch Sauerstoffaufnahme theilweise sich bildende blaue Ultramarin auf den Farbenton des Ganzen sehr beträchtlich einwirken muss.

Ich habe die obigen misslungenen Versuche nur deshalb überhaupt hier mitgetheilt, um zu zeigen, dass ich den scheinbar einfachsten Weg, die Menge des in die Verbindung eingetretenen Sauerstoffs zu bestimmen — die directe Wägung — wenigstens so weit verfolgt habe, bis ich überzeugt sein konnte, dass er entweder gar nicht, oder doch nur bei Anwendung sehr grosser Gewichtsmengen und entsprechender weitläuftiger und kostspieliger Apparate zu einem sichern Ergebnisse führen könne, und um zugleich zu beweisen, dass die Entscheidung der Frage, ob Sauerstoff im blauen Ultramarin enthalten sei, die selbst auf dem hier eingeschlagenen Wege und bei mög-

lichst sorgfältiger Vermeidung aller Fehlerquellen, wenigstens in quantitativer Beziehung ziemlich unsicher ausfällt, noch weit weniger auf dem gewöhnlichen Wege der Analyse zu erreichen sei. Die bisher von Andern angeführten Beweisgründe dafür oder dagegen sind daher, so weit sie den analytischen Ergebnissen entnommen sind, gänzlich ohne Gewicht. Wenn z. B. Stölzel behauptet, dass daraus, dass er bei der Analyse des Ultramarins einen Verlust von 3 Procent gefunden hat, mit Bestimmtheit das Vorhandensein einer schwefligsauren oder polythionsauren Verbindung des Natrons hervorgeht, so kann man entgegnen, dass einestheils 3 Procent Sauerstoff mehr als hinreichend sein würden, sämmtlichen Schwefel seines Ultramarins zu unterschwefliger Säure zu oxydiren und demnach alle Schwefelwasserstoff-Entwicklung unmöglich zu machen, dass anderntheils aber auch der Verlust sich viel einfacher durch Annahme eines Wassergehalts erklären lasse, da Stölzel nur bei 100° getrocknet hat. Breunlin glaubt im Gegentheil, die Uebereinstimmung seiner Analysen bürge dafür, dass kein Sauerstoff mit dem Schwefel verbunden sei; es sei kein Raum dafür da. Er sowohl, wie Wilkens, der herausgerechnet zu haben scheint, dass durch eine solche Annahme ein Ueberschuss von $1^1/_3$ Procent entstehen würde, legen offenbar ihren Schlüssen nicht die richtigen Voraussetzungen zu Grunde. Es hat nicht den mindesten Einfluss auf den Gesammtbetrag der durch die Analyse gefundenen Bestandtheile, ob man eine Sauerstoffverbindung des Schwefels im Ultramarin annimmt, oder nicht; denn da für jedes Sauerstoffatom, das man sich mit dem Schwefel verbunden denkt, ein Schwefelatom mit Natrium verbunden werden muss, wenn das Verhältniss zwischen α Schwefel und β Schwefel dasselbe bleiben soll, so ist es klar, dass eine solche Annahme nur die Berechnung von Natron und Natrium beeinflussen kann. Als Beispiel will ich Breunlin's Formel für blaues Ultramarin, in dieser abweichenden Weise berechnet, hier hersetzen.

	Breunlin		
SiO^3	38,59 %		38,59 %
Al^2O^3	29,19 „		29,19 „
NaO	17,60 „		12,95 „
NaS^5	14,62 „	NaS^3	8,87 „
		NaS^2	6,45 „
		NaO,S^2O^2	3,95 „
	100,00 „		100,00 „

In beiden Fällen würde die Menge des Schwefelwasserstoffs und des Schwefels dieselbe sein, der Gehalt an Natrium wäre unverändert, und doch wären nach der zweiten Formel 1,20 % Sauerstoff zur Bildung von unterschwefligsaurem Natron verwandt. Im Uebrigen hat auch Breunlin bei nur 100° getrocknetes Ultramarin analysirt, und es ist daher höchst wahrscheinlich, dass, wenn auch nicht für Sauerstoff, so doch für Wasser noch Raum vorhanden sein muss.

Obgleich durch das oben Angeführte mit ziemlicher Bestimmtheit eine Aufnahme von Sauerstoff bei der Bildung des blauen Ultramarins nachgewiesen war, so schien es doch wünschenswerth, den positiven Beweis von der Gegenwart einer Sauerstoffverbindung des Schwefels zu liefern. Ich versuchte zuerst, dies durch Reduction mittelst Erhitzens im Wasserstoffstrom zu erreichen. Dabei trat allerdings, ausser dem Entweichen von Schwefel als Dampf und als Schwefelwasserstoff, auch Bildung von Wasser auf; aber die Menge desselben (1,67 %) war grösser als dem möglicherweise in Verbindung mit Schwefel vorhandenen Sauerstoffgehalte entsprach, und die rückständige, sehr blassblaue Masse (eine vollständige Entfärbung gelang mir nie) entwickelte mit Säuren mehr Schwefelwasserstoff, als sie der Rechnung nach hätte thun sollen. Es hatte also offenbar eine Einwirkung auf das Natron des Silicats stattgefunden, und die Bildung von Wasser beweist daher nichts für das Dasein einer Säure des Schwefels.

Weit leichter und mit unumstösslicher Sicherheit gelangte ich dagegen auf andere Weise zum Ziele.

Wenn, wie ich der Bildungsweise nach vermuthete, die fragliche Verbindung unterschwefligsaures Natron war, so liess sich hoffen, wo nicht dieses selbst, so doch wenigstens die aus der Zersetzung desselben hervorgehende schweflige Säure aus dem Ultramarin darzustellen. Da nämlich die unterschweflige Säure nicht unmittelbar nach ihrer Abscheidung durch Säuren, sondern erst kurze Zeit nachher zerfällt, und da es mir ferner wahrscheinlich war, dass der Schwefelwasserstoff nicht auf die unterschweflige Säure als solche, sondern erst auf die durch ihre Zersetzung entstandene schweflige Säure einwirke, so erwartete ich, dass durch die Gegenwart eines eine unlösliche Schwefelverbindung liefernden Metalles in der zersetzenden Flüssigkeit der Schwefelwasserstoff ganz oder zum Theil verhindert werden würde, auf die Säure des Schwefels zu wirken. Dies bestätigte sich auch vollkommen. Man braucht zu der Säure, mit der man das Ultramarin zu zersetzen beabsichtigt, nur irgend ein passendes Metall hinzuzufügen, um statt der Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas eine solche von schwefliger Säure zu erhalten. Leider ist dies Verfahren zu einer quantitativen Bestimmung nicht geeignet, da man den Umständen nach wechselnde Mengen von schwefliger Säure erhält, was sich sehr leicht dadurch erklärt, dass der Schwefelwasserstoff eben so wohl auf die in der Flüssigkeit vorhandene schweflige Säure, wie auf die Metalllösung einwirkt. Ein Gelingen der Analyse könnte man nach der eben angegebenen, allerdings auf sehr gewagten und unsichern Annahmen beruhenden, Anschauungsweise nur dann erwarten, wenn es möglich wäre, die Zersetzung des Ultramarins vollständig zu beenden, ehe auch nur ein Theil der unterschwefligen Säure in schweflige Säure und Schwefel zerfallen wäre; die ungünstigsten Bedingungen wären dagegen die, wo die Zersetzung des Ultramarins langsam, die der Säure rasch vor sich ginge. Ich habe mich nun allerdings vergeblich bemüht, jenen günstigsten

Fall zu verwirklichen; indessen habe ich es doch zu einer bedeutenden Annäherung gebracht, indem ich bis über drei Viertel der berechneten Menge schwefliger Säure wirklich erhalten habe, während unter andern ungünstigen Verhältnissen kaum eine Spur entwickelt wurde. Der Erfolg stimmt sonach mit den obigen Voraussetzungen recht gut überein, und dies spricht einigermassen für die Richtigkeit derselben.

Man ist in der Auswahl der Metalle für den vorliegenden Zweck dadurch ziemlich beschränkt, dass viele derselben, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, durch die schweflige Säure reducirt werden (zu Metall oder Oxydul), andere zu schwerlösliche Verbindungen geben. Ich wendete zur quantitativen Bestimmung zuerst das Blei an, und zwar, da das Chlorblei in kalter Salzsäure sehr schwer löslich ist, in kochender Lösung. Ich erhielt auf diese Weise nur 0,29 % schweflige Säure *).

Bei bloss starker Erwärmung ergaben sich 0,373 %.

Bei Anwendung von Bleizucker und Essigsäure ging die Zersetzung des Ultramarins bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich langsam vor sich. Es zeigte sich kaum eine Spur schwefliger Säure.

Besser als Blei eignete sich Antimon. Bei Anwendung einer Lösung von Brechweinstein in verdünnter Salzsäure und Weinsäure, erhielt ich 0,433 %.

Als statt der verdünnten Salzsäure concentrirtere genommen wurde (die dann nach beendigter Zersetzung und bevor erwärmt wurde, durch Wasserzusatz verdünnt ward, um etwaige Zersetzung von Schwefelantimon zu vermeiden) ging die Zersetzung bei + 10° sehr rasch vor sich; es fanden sich 0,569% schweflige Säure. Dies war das günstigste Resultat, welches ich erhalten habe. Das Ultramarin enthielt nach der Berechnung aus der Schwefelwasserstoffentwicklung etc. 0,55 % Sau-

*) Die Zersetzung wurde in allen Fällen in dem zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzten Apparate vorgenommen und die schweflige Säure wie jener bestimmt.

erstoff in schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salze; dies würde 0,733% schwefliger Säure entsprechen.

Ich hoffte durch noch weitere Abkühlung die Bedingungen noch günstiger zu stellen und liess daher dieselbe Säure, wie vorhin, in einer Kältemischung auf — 10° abgekühlt, auf äusserst fein zerriebenes Ultramarin einwirken. Bei so niederer Temperatur geht die Zersetzung der unterschwefligen Säure unzweifelhaft beträchtlich langsamer vor sich; zugleich aber wird auch die Einwirkung der Säure auf das Ultramarin in höchst auffallender Weise verlangsamt. In Folge dessen, wie es scheint, war das Ergebniss ein ungünstigeres; ich erhielt nur 0,510% schweflige Säure.

Sehr gut eignete sich auch eine Lösung von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur zu dem mit wenig Wasser gemischten Ultramarin gegossen wurde; sie ergab 0,566% schweflige Säure.

Ich zweifle nicht, dass man durch sorgfältige Versuche über die günstigste Temperatur und den günstigsten Concentrationsgrad der Säure zu Ergebnissen gelangen könnte, die sich der berechneten Menge der schwefligen Säure noch weit mehr nähern, vielleicht sie fast ganz erreichen. Da indessen dieses Verfahren — das allerdings, wenn es zuverlässig wäre, den grossen Vortheil bieten würde, die Ermittlung der nähern Bestandtheile auch fertiger Ultramarine, nicht bloss solcher, die man im Urzustande gekannt, zu ermöglichen — doch immer einige Unsicherheit behalten möchte, so lohnt es sich wohl kaum der Mühe, noch mehr Zeit darauf zu verwenden.

Wichtiger sind dagegen die Schlüsse, die sich aus dem Ergebniss der obigen Versuche auf die Beschaffenheit der im Ultramarin enthaltenen Säure des Schwefels ziehen lassen.

Bei Betrachtung der verschiedenen Säuren des Schwefels finden wir zuvörderst, dass wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, dass Pentathion-, Tetrathion-, Trithion- oder Unterschwefelsäure im Ultramarin enthalten seien, da diese Säuren nicht bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure entwickeln

und ausserdem unter ihren Zersetzungsprodukten — ausser bei der Pentathionsäure — stets Schwefelsäure auftritt, während dieselbe sich unter denen des reinen Ultramarins nicht findet. Es bleibt also die Wahl zwischen schwefliger und unterschwefliger Säure. Es ist nun von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, dass unter den beschriebenen Umständen sich schweflige Säure bilden sollte, da nach der Einwirkung des Chlors oder der schwefligen Säure schwerlich noch Einfach-Schwefelnatrium, sondern wahrscheinlich nur Doppel- und Mehrfach-Schwefelnatrium vorhanden sein wird, welche letzteren wohl eher zur Bildung von unterschwefliger als von schwefliger Säure Veranlassung geben möchten. Nimmt man aber ein schwefligsaures Salz im Ultramarin an, so ist es schwer zu erklären, dass der Zusatz von verschiedenen Metallen zu der zersetzenden Säure, dass namentlich die Verschiedenheit der Temperatur bei Anwendung derselben Zersetzungsflüssigkeit, überhaupt die Schnelligkeit oder Langsamkeit der Zersetzung einen so grossen Einfluss auf die gegenseitige Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure ausübt. Denn da unter solchen Umständen jedes Theilchen schwefliger Säure im Augenblick des Freiwerdens einem ebenfalls frei werdenden Theilchen Schwefelwasserstoff begegnen würde, so sieht man nicht wohl ein, in welcher Weise die Zeitdauer der Zersetzung hier von Einfluss sein könnte. Es würde näher liegen, zu vermuthen, dass alsdann der Schwefelwasserstoff entweder vorzugsweise auf die schweflige Säure wirken, oder wenigstens bei gleicher Zusammensetzung der Zersetzungsflüssigkeit stets gleichmässig seine Einwirkung auf Metall und schweflige Säure vertheilen würde, was, wie wir gesehen haben, nicht der Fall ist.

Dagegen ist bei Annahme von unterschwefliger Säure und unter der Voraussetzung, dass der Schwefelwasserstoff nicht direct auf dieselbe wirkt, die Erklärung, wie schon oben angedeutet, höchst einfach. So lange nicht ein Theil der Säure zersetzt ist, verbindet sich der entwickelte Schwefelwasserstoff ausschliesslich mit dem Metall, und erst in dem Masse, wie

sich schweflige Säure aus der unterschwefligen Säure bildet, unterliegt sie zum Theil der Einwirkung des ersteren. Je rascher also das Ultramarin zersetzt wird und je weniger rasch dabei die unterschweflige Säure zerfällt, desto grösser wird der schliessliche Ueberschuss an schwefliger Säure sein. Hiermit stimmt ebenfalls sehr gut überein, dass erst nach vollendeter Zersetzung des Ultramarins der Geruch nach schwefliger Säure am stärksten sich zu entwickeln beginnt. Dagegen jedoch ist anzuführen, dass es mir nicht gelungen ist, wenn ich vor beendeter Zersetzung des Ultramarins durch metallhaltige Säure dieselbe neutralisirte, in der Flüssigkeit unterschweflige Säure nachzuweisen, wie man es doch nach obiger Annahme erwarten sollte. Dies beweist indessen eben nicht viel, da es nicht leicht ist, eine sehr geringe Menge unterschwefliger Säure neben schwefliger Säure und einem grossen Uebermasse von Metalloxyd u. s. w. zu erkennen. Wurde dagegen das Ultramarin ohne Metallzusatz durch Säure zersetzt und die Zersetzung in der angegebenen Weise unterbrochen, so zeigte die Flüssigkeit deutlich manche Reactionen der unterschwefligen Säure. Da indessen die unterscheidenden Merkmale der unterschwefligen und Pentathionsäure nur wenig scharf bestimmt sind, so bin ich nicht ganz sicher, ob ich nicht vielleicht Pentathionsäure — als erstes Erzeugniss der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure — vor mir gehabt habe, obgleich die für dieselbe angegebene Eigenschaft, mit ammoniakalischer Silberlösung eine braune Färbung zu geben, nicht wahrzunehmen war. Bei den höchst geringen Mengen übrigens, die überhaupt von der Säure vorhanden waren, war es nicht wohl möglich, zu einem bestimmten Schlusse zu kommen.

Es bleibt sonach immer noch zweifelhaft, welche von den beiden Säuren im Ultramarin enthalten ist. Im Ganzen ist jedoch beträchtlich grössere Wahrscheinlichkeit für die unterschweflige Säure vorhanden.

In der eben angeführten Weise lassen sich nun auch wei-

sses und grünes Ultramarin auf einen etwaigen Sauerstoffgehalt prüfen.

Ungefähr 4 Grammen weissen Ultramarins wurden in dem beschriebenen Apparate mit der erwähnten Antimonlösung übergossen. Das vorgeschlagene Barytwasser enthielt keine Spur von Schwefel oder schwefliger Säure. Das weisse Ultramarin enthält also wirklich, wie oben angenommen wurde, nur sauerstofffreie Schwefelverbindungen des Natriums.

Das grüne Ultramarin dagegen, selbst die hellsten Sorten, entwickelt unter denselben Umständen stets etwas schweflige Säure; es enthält also immer etwas blaues Ultramarin beigemengt.

Nach der jetzt gewonnenen Kenntniss von der Zusammensetzung des blauen Ultramarins können wir mit ziemlicher Bestimmtheit seine nähern Bestandtheile nach den Angaben der Analyse zusammenordnen. Nur was die verschiedenen Schwefelungsstufen des Natriums angeht, lässt sich einstweilen noch nichts Gewisses oder auch nur Wahrscheinliches angeben. Es sind jedenfalls mehrere derselben vorhanden; aber welche es sind, darüber fehlt es zur Zeit an allen Anhaltspunkten. Ich beschränke mich deshalb darauf, in nachfolgender Zusammenstellung nur die Menge des Schwefelnatriums im Ganzen, so wie die des darin enthaltenen Natriums und Schwefels anzugeben; den Aequivalenten nach verhalten sich letztere, wie 1 : 3,29.

	21) Kieselsäure	40,40 %
	Thonerde	31,88 „
	Natron	15,18 „
	Kali	1,65 „
Na 2,39 S 5,55	Schwefelnatrium	7,94 „
	Unterschwefligsaures Natron	1,84 „
		98,89 „

Natürlich gilt jede so gefundene Zusammensetzung immer nur für einen ganz bestimmten Fall; denn, wie wir gesehen haben, können, selbst bei Anwendung desselben weissen Ul-

tramarins, je nach stärkerer oder schwächerer Einwirkung des Chlors oder der schwefligen Säure und grösserer oder geringerer Sauerstoffaufnahme zahlreiche Verschiedenheiten obwalten in den Verhältnissen des Schwefelnatriums und des unterschwefligsauren Natrons.

In vielen der bisher erschienenen Abhandlungen über das Ultramarin haben die Verfasser sich bemüht, „die Ursache der Färbung des Ultramarins", „das färbende Princip" desselben aufzufinden. Häufig ist diess gewiss nur ein nicht ganz klarer Ausdruck für das Bestreben, die nothwendigen Bestandtheile des Ultramarins von den unwesentlichen Beimengungen zu sondern, die sich darin finden, und insofern ist wenig dagegen einzuwenden. Sobald man jedoch etwas mehr damit sagen will, sobald man wirklich eine Erklärung versucht, geht man, meiner Ansicht nach, zu weit. Von einem färbenden Princip kann schon deshalb nicht wohl die Rede sein, weil das Ganze des Ultramarins eine chemische Verbindung bildet, und weil überdies, wie wir gesehen haben, ein dieselben Bestandtheile enthaltender Körper farblos sein, unter Umständen aber ohne Zutritt eines neuen Stoffes in einen farbigen übergeführt werden kann — ein ziemlich klarer Beweis, dass hier, wie wohl überall, die Farbe auf der Anordnung der kleinsten Theile beruht. Es erregt allerdings die Aufmerksamkeit in hohem Grade, dass durch anscheinend so geringfügige Veränderungen erst eine grüne, dann eine blaue Farbe erzeugt wird, beide von grosser Beständigkeit. Solche und ähnliche Erscheinungen können vielleicht einst dazu beitragen, die Erkenntniss der Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Zusammensetzung zu vermitteln; aber so lange wir von letzteren nicht mehr wissen als jetzt — und wir wissen jetzt eben nur, dass sie überhaupt existiren —, so lange kann es wenig frommen, Vermuthungen darüber aufzustellen. Wir haben, scheint mir, zur Zeit nicht mehr Veranlassung, uns darüber zu wundern, dass das Ultramarin blau,

als dass der Zinnober roth oder das Chromoxyd grün ist. Man kann allerdings behaupten, dass für das grüne Ultramarin ein Mehrfach-Schwefelnatrium, für das blaue ausserdem noch eine Sauerstoffverbindung des Schwefels nothwendig sei; aber eben so nothwendig ist der Sauerstoff für die grüne Farbe des Chromoxyds, und doch wird Niemand behaupten, er sei das färbende Princip desselben.

Man hat mehrfach eine blaue Modification des Schwefels angenommen und ihr die Farbe des Ultramarins zugeschrieben. Die Veranlassung dazu hat wohl hauptsächlich der Umstand gegeben, dass der Schwefel auch unter andern Verhältnissen zur Bildung einer blauen Farbe beiträgt. Es sind dies hauptsächlich folgende drei Fälle: Die blaue Farbe der Verbindung von Schwefel und wasserfreier Schwefelsäure; die ebenfalls dunkel indigblaue Färbung, welche Rhodankalium annimmt, wenn es bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur geschmolzen wird, und die blaue Farbe, die der beim Eingiessen von Schwefelwasserstoffwasser in Eisenchloridlösung sich ausscheidende Schwefel zeigt. Möglich ist es immerhin, dass zwischen diesen Farben und der des Ultramarins eine gewisse Beziehung besteht; aber bestimmen lässt sich nichts darüber. Jedenfalls ist die chemische Aehnlichkeit der Körper nicht gar gross. Alle jene Färbungen sind im höchsten Grade vergänglich. Die blaue Schwefelsäure zersetzt sich in wenigen Wochen, im Lichte in wenigen Stunden, in schweflige Säure, Schwefelsäure und wenig Schwefel. Dass sie nicht im Ultramarin enthalten sein kann, bedarf keines Beweises. Das Rhodankalium zeigt die blaue Farbe am reinsten bei Luftzutritt; aber auch bei abgehaltener Luft, beim Schmelzen in einer fein ausgezogenen Glasröhre, die dann zugeschmolzen wird, oder im Kohlensäurestrome entsteht die Farbe; nur erscheint sie dann mehr schmutzig grün, da gleichzeitig die Salzmasse eine bleibende braune Färbung annimmt. Beim Erkalten verschwindet das Blau, um bei erneuertem Erhitzen sofort wiederzukehren, so lange noch unverändertes Rhodankalium vorhanden ist. Die Farbe in irgend

einer Weise zu fixiren, ist mir nicht gelungen. Die blaue Schwefelfällung endlich entfärbt sich schon nach wenigen Secunden; bei ihrer Bildung scheint ebenfalls der Sauerstoff nicht in Frage zu kommen.

Alles dieses beweist natürlich nichts gegen das Vorhandensein einer blauen Modification des Schwefels im Ultramarin. Aber wenn dieselbe auch bestehen und die Farbe des Ultramarins veranlassen sollte, so wäre die Erklärung damit immer noch nicht viel weiter gediehen. Es entstände dann die Frage, warum unter solchen Umständen der Schwefel blau sei.

Zum Schlusse will ich die Ergebnisse dieser Untersuchung kurz zusammenfassen.

Als zuverlässig festgestellt betrachte ich Folgendes:

1) Die beim Glühen von Schwefelnatrium und kieselsaurer Thonerde sich bildende Verbindung ist farblos; sie ist aus einem Natron-Thonerde-Silicat, Einfach- und wenig Mehrfach-Schwefelnatrium zusammengesetzt, dagegen völlig frei von Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

2) Wird dem Schwefelnatrium des weissen Ultramarins Natrium entzogen (z. B. durch Chlor oder schweflige Säure), so vereinigt sich die diesem Natrium entsprechende Schwefelmenge mit dem Rest des Schwefelnatriums zu Mehrfach-Schwefelmetall.

3) Das so umgewandelte weisse Ultramarin geht durch Sauerstoffaufnahme, indem sich aus einem Theil des Schwefelnatriums eine Sauerstoffverbindung des Schwefels erzeugt, in blaues Ultramarin über. Sonach ist das blaue Ultramarin eine Verbindung aus Natron-Thonerde-Silicat, Mehrfach-Schwefelnatrium und dem Natronsalze einer Säure des Schwefels.

4) Das Schwefelkalium bildet beim Glühen mit kieselsaurer

Thonerde nicht eine ultramarinartige Verbindung, sondern ein schwefelfreies Kali-Thonerde-Silicat.

Ausserdem ist es noch höchst wahrscheinlich:

Dass die Sauerstoffverbindung des Schwefels, welche im blauen Ultramarin enthalten ist, unterschwefligsaures oder schwefligsaures Natron ist. Das erstere hat die grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Analytische Belege.

1) 1,2655 gr. Thon wogen nach dem Glühen
1,113 gr. = 12,05 % Wasser.
Mit Natron geschmolzen und durch Säure zersetzt, gaben sie:
0,5955 gr. Kieselsäure = 47,06 %.
0,4755 gr. Thonerde und Eisenoxyd = 37,57 %.
1,074 gr. Thon, mit Flusssäure aufgeschlossen, gaben:
0,055 gr. K Cl u. 0,1757 gr. K Cl Pt Cl^2 = 3,16 % Kali
1,6358 gr. Thon, mit Natron aufgeschlossen und mit Salzsäure, Jodkalium und Stärkelösung versetzt, erforderten zur Entbläuung:
4,5 C.C. $^1/_{10}$ Unterschwefligs. Natron-Lösung = 1,10 % Eisenoxyd.

2) 0,4096 gr. Weisses Ultramarin gaben:
0,1594 gr. Kieselsäure = 38,92 %
0,1278 gr. Thonerde und Eisenoxyd = 31,17 %
0,1946 gr. Chloralkalien und 0,034 gr. K Cl Pt Cl^2 = 17,68 % Natrium und 1,60 % Kali.

3) 0,4481 gr. Weisses Ultramarin gaben:
0,1756 gr. Kieselsäure = 39,19 %
0,1430 gr. Eisenoxyd und Thonerde = 31,36 %
0,2145 gr. Chloralkalien = 17,82 % Natrium und 1,60 % Kali.

4) 5,4085 gr. Weisses Ultramarin, mit Salzsäure zersetzt und mit chlorsaurem Kali oxydirt, erforderten nach Zusatz von Jodkalium und Stärke:

1,3 C.C. $^1/_{10}$ Unterschwefligs. Natron-Lösung = 0,067 % Eisen.

5) 0,681 gr. Weisses Ultramarin, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, gaben:

0,3055 gr. Schwefelsauren Baryt = 6,16 % Schwefel.

6) 0,3976 gr. Weisses Ultramarin gaben;

0,1795 gr. Schwefelsauren Baryt = 6,20 % Schwefel.

7) 0,5465 gr. Weisses Ultramarin, im Kölbchen mit Salzsäure zersetzt, der Rückstand mit chlorsaurem Kali oxydirt, gaben:

0,0566 gr. Schwefelsauren Baryt = 1,42 % β Schwefel.

8) 0,5351 gr. Weisses Ultramarin gaben im Rückstande:

0,055 gr. Schwefelsauren Baryt = 1,41 % β Schwefel.

9) 0,5099 gr. Weisses Ultramarin gaben im Rückstande:

0,051 gr. Schwefelsauren Baryt = 1,37 % β Schwefel.

10) 0,4427 gr. Weisses Ultramarin gaben im vorgeschlagenen Barytwasser:

0,153 gr. Schwefelsauren Baryt = 4,75 % α Schwefel, im Rückstande:

0,048 gr. Schwefelsauren Baryt = 1,48 % β Schwefel.

11) 0,3264 gr. Weisses Ultramarin gaben im Barytwasser:

0,1145 gr. Schwefelsauren Baryt = 4,82 % α Schwefel.

12) 0,5233 gr. Kali-Thonerde-Silicat gaben:

0,1765 gr. Thonerde und Eisenoxyd = 33,84 %

0,2239 gr. Chlorkalium = 27,04 % Kali.

1,6158 gr. Kali-Thonerde-Silicat gaben:

0,6327 gr. Kieselsäure = 39,16 %.

13) 1,3475 gr. Mit Schwefel geröstetes Ultramarin gaben im wässrigen Auszuge:

0,386 gr. Schwefelsauren Baryt = 9,83 % Schwefelsäure.

14) 0,7961 gr. Ultramarin, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, gaben:

0,551 gr. Schwefelsauren Baryt = 9,51 % Schwefel.

15) 2,1927 gr. Weisses Ultramarin, in schwefliger Säure erhitzt, wogen

2,278 gr. = 3,89 % Gewichtszunahme. Der wässrige Auszug gab:

0,210 gr. Schwefelsauren Baryt = 3,29 % Schwefelsäure.

16) 0,8556 gr. Weisses Ultramarin, in schwefliger Säure erhitzt, wogen

0,894 gr. = 4,49 % Gewichtszunahme. Der wässrige Auszug gab:

0,092 gr. Schwefelsauren Baryt = 3,70 % Schwefelsäure.

17) 0,8785 gr. Weisses Ultramarin, in schwefliger Säure erhitzt, wogen

0,917 gr. = 4,38 % Gewichtszunahme. Der wässrige Auszug gab:

0,0875 gr. Schwefelsauren Baryt = 3,50 % Schwefelsäure.

18) 3,3952 gr. Weisses Ultramarin in Chlorgas erhitzt, gaben:

0,865 gr. Chlorsilber = 6,30 % Chlor. Das ausgewaschene Pulver, bei 100° getrocknet, wog:

3,372 gr. = 3,54 % Gewichtszunahme.

2,1315 gr. des bei 100° getrockneten Pulvers, wogen, bei 220° getrocknet:

2,0745 gr. = 2,67 % Wasserverlust.

0,5149 gr. Trocknes blaues Ultramarin gaben, mit Säure zersetzt, im Rückstande:

0,202 gr. Schwefelsauren Baryt = 5,39 % β Schwefel, im Barytwasser:

0,0345 gr. Schwefelsauren Baryt = 0,92 % α Schwefel.

0,5413 gr. Blaues Ultramarin gaben im Barytwasser:

0,0371 gr. Schwefelsauren Baryt = 0,94 % α Schwefel, im Rückstande:

0,2086 gr. Schwefelsauren Baryt = 5,30 % β Schwefel.

19) 1,5472 gr. Weisses Ultramarin, im Chlorstrome erhitzt, gaben im wässrigen Auszuge:

0,3309 gr. Chlorsilber = 5,29 % Chlor.

Das bei 100° getrocknete ausgewaschene Pulver wog

1,545 gr. = 3,40 % Gewichtszunahme.

1,423 gr. des bei 100° getrockneten Pulvers, bei 220° getrocknet, wogen:

1,3844 gr. = 2,71 % Wasserverlust. Diese gaben beim Zersetzen mit Säure im Barytwasser:

0,1351 gr. Schwefelsauren Baryt = 1,34 % α Schwefel.

20) 2,7995 gr. Mit Chlor behandeltes weisses Ultramarin wurde in 450 C.C. Wasser vertheilt.

100 C.C. der Lösung unter Zusatz von chromsaurem Kali mit Silberlösung (10,8 gr. Silber im Litre) titrirt, erforderten von letzterer:

9,6 C.C. = 5,79 % Chlor.

50 C.C. derselben Lösung erforderten:

4,75 C.C. = 5,73 % Chlor.

100 C.C. Lösung gaben:

0,137 gr. Chlorsilber = 5,75 % Chlor.

5,121 gr. derselben Masse (4,826 gr. weissen Ultramarins entsprechend), bei 220° der Luft ausgesetzt, wogen:

5,139 gr. = 0,37 % Gewichtszunahme.

0,8808 gr. mit Salzsäure zersetzt, gaben im Barytwasser:

0,0685 gr. Schwefelsauren Baryt = 0,113 % α Schwefel.

21) 0,5866 gr. Blaues Ultramarin gaben:

0,237 gr. Kieselsäure = 40,40 %

0,187 gr. Thonerde und Eisenoxyd = 31,88 %

0,2268 gr. Chloralkalien und 0,050 gr. $K\,Cl\,Pt\,Cl^2$ = 14,18 % Natrium und 1,65 % Kali.

Das Ultramarin war dasselbe wie in Nro. 18.

Es ist daher:

α S = 0,93 %

β S = 5,34 %.